

**ESTUDIO REOLÓGICO DE EMULSIONES PICKERING ESTABILIZADAS CON
NANOPARTÍCULAS JANUS**

**CINDY CAROLINA LIZARAZO GÓMEZ
BRUCXEN ENRIQUE NÚÑEZ RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**ESTUDIO REOLÓGICO DE EMULSIONES PICKERING ESTABILIZADAS CON
NANOPARTÍCULAS JANUS**

**CINDY CAROLINA LIZARAZO GÓMEZ
BRUCXEN ENRIQUE NÚÑEZ RODRÍGUEZ**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

Director

**Víctor Gabriel Baldovino Medrano
Ingeniero Químico PhD**

Codirector

**Edward Julián Arenas Calderón
Ingeniero Químico PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A mis padres Martha y Jorge, a mí querido hermano Leo por su esfuerzo, sacrificio, motivación, paciencia y comprensión para convertirme en profesional, esto se lo debo a ustedes.

A mi novio Alberto por todo su apoyo, motivación, escucha y acompañamiento en esta etapa de mi vida.

A mi compañero y amigo Brucxen por su entrega, dedicación y acompañamiento a lo largo de la carrera.

A mis amigos Pato, Ximena y Yadira por su escucha, apoyo y acompañamiento en cada uno de los momentos.

A cada una de las personas que hicieron parte de este proyecto, y que de una manera u otra contribuyeron para llevarlo a cabo.

Carolina Lizarazo

DEDICATORIA

A mis padres Teresa y Bruce, por su esfuerzo, sacrificio, motivación, paciencia y comprensión para convertirme en profesional, esto se lo debo a ustedes.

A mi compañera y amiga Carolina por su paciencia, entrega, dedicación y acompañamiento a lo largo de la carrera.

A mis hermanos Laura y Gerónimo por su acompañamiento en cada uno de los momentos.

A cada una de las personas que hicieron parte de este proyecto, y que de una manera u otra contribuyeron para llevarlo a cabo.

A Dios por la fortaleza y perseverancia transmitida a través de mi madre.

A ti, por tu especial forma de hacer ver las cosas.

Brucxen Núñez

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Edward Arenas y al profesor Víctor Baldovino, por habernos dado la oportunidad de trabajar en este proyecto de investigación, agradecemos su paciencia, enseñanzas y su disponibilidad para asesorarnos en cada etapa del proyecto.

Al grupo de investigación CICAT por abrirnos sus puertas y brindarnos su espacio para hacer uso de sus instalaciones.

Al grupo de investigación de polímeros, por permitirnos utilizar sus equipos y asesorarnos, en especial a la ingeniera Belkys y al ingeniero Jorge por toda la ayuda prestada.

A todos los compañeros del grupo de investigación, por compartir con nosotros sus experiencias y conocimientos.

A Damián Pedraza por sus asesorías y por su paciencia.

A profesores, compañeros y trabajadores de la escuela de Ingeniería Química por brindarnos una formación integral.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. METODOLOGÍA.....	22
1.1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	22
1.1.1 Síntesis de nanopartículas de sílice.....	22
1.1.2 Funcionalización de las nanopartículas de sílice.....	23
1.1.3 Diseño experimental	24
1.1.3.1 Preparación de las emulsiones.....	24
1.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	25
1.2.1 Caracterización de las nanopartículas de sílice.....	25
1.2.2 Caracterización de las nanopartículas funcionalizadas	25
1.2.3 Caracterización de las emulsiones.....	26
1.2.3.1 Naturaleza.....	26
1.2.3.2 Distribuciones de tamaño de gota.....	26
1.2.3.3 Comportamiento reológico.....	27
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	28
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS....	28
2.3 NATURALEZA DE LAS EMULSIONES.....	29
2.4 EMULSIONES ESCUALANO-AGUA.....	29

2.4.1 Tamaño de gota.....	29
2.4.1.1 Polidispersión.....	31
2.4.2 Comportamiento reológico.....	32
2.4.2.1 Índice de consistencia.....	34
2.4.2.2 Índice de flujo.....	36
2.5 EMULSIONES GASÓLEO DE VACÍO-AGUA.....	37
2.5.1 Tamaño de gota.....	37
2.5.1.1 Polidispersión.....	38
2.5.2 Comportamiento reológico.....	39
2.5.2.1. Índices de consistencia y flujo.....	40
2.6 DISCUSIÓN.....	42
3. CONCLUSIONES.....	45
4. RECOMENDACIONES.....	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	53
ANEXOS.....	59

LISTA DE FIGURAS

Pág.

- Figura 1.** Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), la energía de emulsificación (B) y el diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el tamaño de gota $D[4,3]$ de las emulsiones escualano-agua.....31
- Figura 2.** Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre la polidispersión de las emulsiones escualano-agua.....32
- Figura 3.** Variación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación de las emulsiones escualano-agua.....34
- Figura 4.** Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de consistencia de las emulsiones escualano-agua.....35
- Figura 5.** Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de flujo de las emulsiones escualano-agua. 36
- Figura 6.** Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el tamaño de gota $D[4,3]$ de las emulsiones gasóleo-agua.....38

Figura 7. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre la polidispersión de las emulsiones gasóleo-agua..... 39

Figura 8. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación de las emulsiones gasóleo-agua.....40

Figura 9. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de consistencia de las emulsiones gasóleo-agua..... 41

Figura 10. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de flujo de las emulsiones gasóleo-agua..... 42

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Comparación del sistema escualano-agua y gasóleo-agua	43

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A: Sol-gel polimerización del tetraetilortosilicato.....	59
ANEXO B: Protocolo para la síntesis de nanopartículas de sílice, Janus y el proceso de emulsificación.....	60
ANEXO C: Diseño experimental.....	63
ANEXO D: Caracterización de las nanopartículas de sílice.....	64
ANEXO E: Caracterización de las nanopartículas Janus.....	67
ANEXO F: Naturaleza de las emulsiones.....	71
ANEXO G: Distribuciones de tamaño de gota.....	72
ANEXO H: Datos experimentales.....	74
ANEXO I: Diagramas de cajas y bigotes.....	77
ANEXO J: Análisis de varianza.....	81
ANEXO K: Supuesto de normalidad y varianza constante.....	85
ANEXO L: Perfiles de flujo.....	88

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO REOLÓGICO DE EMULSIONES PICKERING ESTABILIZADAS CON NANOPARTÍCULAS JANUS*.

AUTOR: CINDY CAROLINA LIZARAZO GÓMEZ, BRUCXEN ENRIQUE NÚÑEZ RODRÍGUEZ**.

PALABRAS CLAVE: Emulsiones, tensoactivo, reología, viscosidad, funcionalización, nanopartículas *Janus*.

DESCRIPCIÓN:

Las emulsiones tienen un campo de aplicación amplio, en la industria de alimentos, farmacéutica, química y petrolera, en ésta última, una de sus aplicaciones es para mejorar el proceso de transporte de los crudos pesados. Es por esto que en este trabajo se evaluó el impacto del tamaño de gota, la relación de fases y el tamaño del tensoactivo sobre la reología de las emulsiones. Para este fin, se formularon emulsiones Pickering empleando nanopartículas *Janus* como tensoactivo, se trabajó con dos fases oleosas de diferente viscosidad: gasóleo de vacío y escualano, con el fin de modificar las propiedades reológicas de los fluidos asociados a crudos pesados. Para ello se desarrolló un diseño estadístico de experimentos para evaluar el impacto de las variables sobre la reología. Se partió con la síntesis de las nanopartículas de sílice y funcionalización de éstas empleando APTES como agente funcionalizador, posteriormente se realizó el proceso de emulsificación y las medidas reológicas

Se encontró que las nanopartículas Janus llevaron a la formación de emulsiones O/W cuando la fase aceite es escualano. Estas emulsiones presentaron un comportamiento pseudoplástico, el cual es proporcional a la relación de escualano en la emulsión. Por otro lado, las emulsiones con fase aceite gasóleo de vacío presentaron una naturaleza W/O, mostrando un comportamiento pseudoplástico. La reología está en función de la fase dispersa de la emulsión.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Edward Julián Arenas Calderón, Ingeniero Químico, PhD.

ABSTRACT

TITLE: RHEOLOGICAL STUDY OF PICKERING EMULSIONS STABILIZED WITH JANUS NANOPARTICLES*.

AUTHOR: CINDY CAROLINA LIZARAZO GÓMEZ, BRUCXEN ENRIQUE NÚÑEZ RODRÍGUEZ**.

KEYWORDS: Emulsions, surfactant, rheology, viscosity, functionalization, *Janus* Nanoparticles.

DESCRIPTION:

Emulsions have a wide field of application in the food, pharmaceutical, chemical and petroleum industry; one of their applications is to improve the transportation process of heavy crude oil. The impact of droplet size, phase relationship and size of the surfactant on emulsion rheology were evaluated in this work. For this objective, Pickering emulsions were formulated using Janus nanoparticles as a surfactant; two oily phases of different viscosity were employed: vacuum gas oil and squalane, in order to modify the rheological properties of these fluids associated with heavy crudes. A statistical design of experiments was developed to evaluate the impact of the variables on rheology. It was started with the synthesis of the silica nanoparticles and functionalization of these using APTES as functionalizing agent, afterwards the emulsification process and the rheological measurements were done.

It was found that Janus nanoparticles led to the formation of O / W emulsions when the oil phase is squalane. These emulsions presented a pseudoplastic behavior, which is proportional to the ratio of squalane in the emulsion. On the other hand, the emulsions with oil phase vacuum gas oil presented a W / O nature, showing a pseudoplastic behavior. The rheology is a function of the dispersed phase of the emulsion.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Edward Julián Arenas Calderón, Ingeniero Químico, PhD.

INTRODUCCIÓN

Las reservas de crudo pesado en Colombia llegarán a ser el 60% del total en el 2018, 15% más que las probadas en el 2013 [1]. Los crudos pesados requieren métodos de procesamiento más avanzados y costosos que los crudos convencionales. En consecuencia, el desarrollo de tecnologías para los procesos de producción, transporte y refinación de los crudos pesados son de gran importancia [2].

Una de las mayores dificultades en el transporte por oleoducto es la alta viscosidad de los fluidos. Esta propiedad afecta la eficiencia y economía del proceso. Los crudos; debido a su composición, son fluidos complejos que pueden causar una variedad de dificultades durante su extracción, separación, transporte y refinado [3]. En adición, durante su producción, los crudos pueden formar múltiples emulsiones con agua. Las emulsiones de crudo se producen cuando se inyecta agua a los pozos para su recuperación y transporte [4]. En la producción el agua debe removerse por debajo del 1%, realizándose una deshidratación o desemulsificación [5]. Los procesos empleados para este último fin resultan ser de un altísimo costo para las empresas del sector.

Una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles [6]. Cuando dos gotas se tocan es natural que se unan para reducir al mínimo sus respectivas energías superficiales. Este fenómeno se denomina coalescencia. Para evitar la coalescencia, se emplean agentes emulsionantes que pueden ser: tensoactivos, polímeros o partículas [7].

Los tensoactivos o surfactantes son ampliamente usados pues reducen la tensión interfacial para favorecer la formación de una interfase. Específicamente, generan

gotas y las protegen de la coalescencia. Esto lo hacen al promover fenómenos de repulsión electrostática o estérica que evitan la desestabilización del sistema [8].

Según la naturaleza de las fases continua y dispersa de la emulsión, éstas se clasifican de tres maneras. Las que tienen como fase continua el agua (W) y como fase dispersa el aceite (O) se denominan O/W. Las que tienen como fase dispersa el agua y como continua el aceite se denominan W/O. Y, las emulsiones múltiples que surgen cuando en las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotas de agua; W/O/W, o en el interior de las gotas de agua en una emulsión W/O aparecen gotas de aceite; O/W/O [9].

Las emulsiones estabilizadas con partículas sólidas se conocen como emulsiones Pickering [10]. Estas partículas se ubican en la interface de los dos líquidos que forman el sistema [11]. Las partículas se adsorben fuertemente sobre la superficie de las gotas proporcionando una barrera física contra su coalescencia y mayor estabilidad en comparación con los tensoactivos típicos [12].

Entre las partículas usadas como agentes estabilizadores están las de carácter anfílico. Usualmente, presentan un carácter hidrofóbico en una cara e hidrofílico en la otra. De ahí nace su denominación *Janus*; dios romano de doble cara [13].

La reología estudia las características de flujo y la deformación de cualquier material. En el caso de las emulsiones, las propiedades reológicas dependen de las propiedades de las fases. En general, las emulsiones tienden a presentar un comportamiento no-newtoniano [14].

La mayoría de los productos formulados exhiben un comportamiento reológico complejo, pues no se pueden caracterizar con una sola medida de la viscosidad, debido a que ésta es función de la energía, estructura, organización e interacción entre los diferentes componentes [15].

Se han realizado estudios de las emulsiones Pickering, analizando el efecto de la viscosidad del aceite y el tamaño de partícula. Narendra et al. [4] estudiaron el uso de emulsiones Pickering para la recuperación mejorada de petróleo y encontraron una alta estabilidad térmica de éstas. Además, hallaron que la tensión superficial y el tamaño de gota de las emulsiones disminuyen con el aumento de la concentración de las nanopartículas. De acuerdo a los autores, esto último aumenta la estabilidad del sistema. Por su parte, Tsabet et al. [16] se centraron en el proceso de emulsificación con el fin de determinar los parámetros con el mayor impacto sobre las propiedades de las emulsiones. Sus resultados mostraron que a menor tamaño de nanopartícula, se reducen los tamaños promedio de gota a la vez que la distribución de tamaño de gota se hace más estrecha. Taborda et al. [17] estudiaron el efecto de las nanopartículas en la reducción de la viscosidad de crudos pesado, obteniendo resultados favorables, pues se redujo en un 90% la viscosidad del crudo.

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que el comportamiento de las emulsiones depende en gran medida de dos tipos de factores. Uno tiene que ver con la distribución de tamaño de gota de la emulsión que afecta su comportamiento reológico, estabilidad, textura y apariencia debido a su efecto sobre la viscosidad. Un parámetro de interés en las distribuciones de tamaño de gota es la denominada polidispersión que indica el ancho de las mismas [19]. De otra parte, la medición de los perfiles reológicos; medidas de esfuerzos de fluencia (τ) en función de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), permiten la determinación de dos parámetros que controlan el comportamiento reológico. Específicamente, el índice de consistencia (k) indica qué tan fuerte son las fuerzas viscosas en una emulsión [18]; donde, a mayor valor del índice de consistencia mayor interacción entre dichas fuerzas. Por su parte, el índice de flujo (n), el cual es adimensional, sirve para establecer si el comportamiento del fluido es newtoniano, pseudoplástico o dilatante [19].

El objetivo de este trabajo fue estudiar el comportamiento reológico de emulsiones Pickering estabilizadas con nanopartículas Janus para modificar las propiedades reológicas de fluidos complejos asociados a los crudos pesados.

En particular, se estudiaron los efectos de tres variables ligadas a la formación de emulsiones entre aceite y agua estabilizadas con nanopartículas Janus. Las variables fueron: el porcentaje de agua de la emulsión, el tamaño de las nanopartículas de sílice; centro de las nanopartículas Janus, y la energía aplicada al fluido para su emulsificación.

Respecto a las nanopartículas Janus basadas en sílice, Bermúdez y González [20] establecieron una metodología para su síntesis y demostraron que son capaces de estabilizar emulsiones.

Se formularon emulsiones Pickering para dos tipos de aceites: escualano y gasóleo de vacío. Ambos se tomaron como modelos de los procesos ligados a la transformación de crudos pesados. Se plantearon diseños experimentales factoriales 2^3 completos para analizar los efectos de las variables de entrada mencionadas. En cada caso, se llevaron a cabo dos réplicas de cada experimento. Las variables respuesta de los diseños fueron: (i) el tamaño de gota de las emulsiones; (ii) la anchura de las distribuciones de tamaño de gota (polidispersión); (iii) el índice de consistencia de las emulsiones; y, (iv) el índice de flujo. Estos dos últimos parámetros se derivaron de los perfiles reológicos de las emulsiones.

Los resultados de este trabajo muestran que el uso de nanopartículas Janus basadas en sílice y funcionalizadas con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) conlleva la formación de emulsiones O/W cuando la fase aceite es escualano. Estas emulsiones presentaron un comportamiento pseudoplástico, el cual es proporcional a la relación de escualano en la emulsión. Por otro lado, las

emulsiones con fase aceite gasóleo de vacío presentaron una naturaleza W/O, mostrando un comportamiento pseudoplástico el cual se aleja del comportamiento newtoniano a medida que se disminuye la concentración de la fase aceite.

En el caso de las emulsiones gasóleo-agua se disminuyó la viscosidad del gasóleo, lo que indica que el empleo de las emulsiones Pickering puede ser una alternativa para mejorar el transporte de crudos pesados.

1. METODOLOGÍA

1.1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La estrategia experimental planteada para cumplir con los objetivos trazados consistió en: sintetizar nanopartículas de sílice de tamaños promedio 52 y 88 nm. Estas nanopartículas se funcionalizaron con APTES para darles carácter anfifílico. Se corroboró que la funcionalización llevara a la formación de nanopartículas Janus. Posteriormente, las nanopartículas Janus se emplearon en la formulación de emulsiones escualano y aceite de vacío agua. Las formulaciones se hicieron siguiendo diseños experimentales factoriales 2^3 completos; donde el orden de ejecución de los experimentos se realizó de forma aleatoria. Los diseños experimentales se replicaron dos veces. Finalmente, se evaluaron las propiedades fisicoquímicas clave de las emulsiones obtenidas empleando diferentes técnicas de caracterización.

1.1.1 Síntesis de nanopartículas de sílice. Para la síntesis de nanopartículas de sílice, se adaptó el método presentado por Bermúdez et al [20]. Se preparó una solución de 200 ml de agua desionizada, etanol (99,5 %, Merck) y amoniaco (25 %, Merck) en un frasco de vidrio esmerilado (350 ml) sellado con un corcho y provisto con un termómetro para el control de la temperatura. Se agregó el precursor de sílice: tetraetilortosilicato (TEOS) (99 %, Merck) en un frasco de vidrio de 60 ml. Las soluciones se calentaron hasta 50 o 60°C; dependiendo del tamaño de nanopartícula deseado, en un baño calefactor de aceite comercial usando una placa de calentamiento (MR Hei-Stadard, Heidolph). Una vez la temperatura se estabilizó en el valor deseado para la síntesis, se agregó el TEOS a la solución de agua, etanol y amoniaco para iniciar la reacción. El sistema se mantuvo bajo estas condiciones por 1 h. Seguido, se retiró el frasco con la suspensión del baño y se trasvasó a un recipiente de vidrio con aprox. 100 ml de agua desionizada; para evitar la formación de nanopartículas con una distribución de tamaño de partículas heterogénea. La suspensión resultante se rotoevaporó tres veces bajo una presión

de 175 mbar, 60°C y 80 r.p.m en un equipo Hei-Vap precisión ML/G3 (Heidolph). En el anexo A se muestra un esquema de la reacción de síntesis. En el anexo B (Figura B1) se presenta el esquema del protocolo para la síntesis de las nanopartículas de sílice.

1.1.2 Funcionalización de las nanopartículas de sílice. La funcionalización de las nanopartículas se basó en los procedimientos realizados por Bermúdez et al [20]. Se usó el método de emulsiones Pickering de cera en agua, donde se realiza una dispersión de nanopartículas de sílice en etanol (99,5 %, Merck), agua desionizada y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (97 %, Merck). Esta dispersión se agitó con un ultrasonido (Ultrasonic Processor, Cole Parmer) operado a una potencia de 500 W durante 3 min. La suspensión resultante se agregó a la cera manteniéndose a 70°C durante 10 min. Posteriormente, se agitó en un Ultra Turrax (T25, Janke y Kunkel) durante 3 min a 12000 r.p.m. La emulsión formada se dejó en reposo por 15 min a temperatura ambiente para que la fase dispersa; i.e. la cera, se solidificara, quedando así la sílice en la interfase. Luego de lo anterior, se funcionalizaron las nanopartículas de sílice poniéndolas en contacto con una solución de etanol, amoniaco, agua desionizada y 3-aminopropil-trietoxisilano (98 %, Merck). De este proceso, se obtuvo una suspensión que se mantuvo bajo agitación magnética a una velocidad de 750 r.p.m durante 12 h. Posteriormente, se filtró la suspensión al vacío con un equipo Rocker 400 y usando papel filtro con un diámetro de poro de 2-3 μm (Boeco). Se agregó etanol para retirar los reactivos que no reaccionaron. Se disolvió la cera de las nanopartículas en diclorometano (99.99 %, Honeywell). Luego, se realizó la separación del diclorometano y las nanopartículas funcionalizadas mediante centrifugación en un equipo Thermo Scientific lec Medilite, durante 30 min. La centrifugación se llevó a cabo cuatro veces para garantizar la eliminación de la cera [13]. Las nanopartículas funcionalizadas se dejaron en suspensión en agua desionizada a condiciones ambiente. Finalmente, las nanopartículas se liofilizaron en un equipo Labconco (modelo 79340-022) durante 24 h para retirarles el agua.

En el anexo B (Figura B2) se presenta el esquema del protocolo para la funcionalización de las nanopartículas de sílice.

1.1.3 Diseño experimental. Para investigar los efectos de las variables principales en la formulación de emulsiones de escualano y fondo de vacío con las nanopartículas funcionalizadas, se implementó un diseño factorial 2^3 completo. Los niveles de las variables de entrada de porcentaje de agua y energía de emulsificación se fijaron de acuerdo al estudio presentado por Bermúdez y González [20]. Las variables de entrada fueron: porcentaje de agua en la emulsión (A) con dos niveles: 49.26 % p/p y 24.63 % p/p; energía de emulsificación (B) que para las emulsiones de gasóleo de vacío tuvo los valores: 16 GW/m³ y 4.8 GW/m³ mientras que para el escualano fueron: 13 GW /m³ y 4 GW/m³ (el cálculo de las energías está en el anexo C); y, por último, el diámetro de las nanopartículas (C) de sílice cuyos niveles fueron 88 y 52 nm. El diseño experimental se replicó dos veces. La concentración de nanopartículas funcionalizadas fue 1.48 % p/p y constante para todos los experimentos. Las variables respuesta del estudio fueron: el tamaño de gota, la polidispersión, el índice de consistencia y el índice de flujo de las emulsiones.

1.1.3.1 Preparación de las emulsiones. Las emulsiones se prepararon en tubos de ensayo agregando agua desionizada y nanopartículas funcionalizadas. Las nanopartículas se dispersaron en agua con ayuda de un baño ultrasónico (Elmasonic) por 15 min. Paso seguido, se agregó la fase aceite al sistema. Finalmente, se aplicó agitación mecánica con un Ultra Turrax (T25, Janke y Kunkel) y se realizó un ajuste de pH entre 2-3.

En la Figura B3 (Anexo B) se presenta el esquema del protocolo para la preparación de las emulsiones.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

1.2.1 Caracterización de las nanopartículas de sílice. Para verificar la síntesis del SiO₂, se realizaron análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier/Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR, por sus siglas en inglés). Las medidas se hicieron en un equipo Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific), provisto con un detector ATR iS50. Las medidas fueron realizadas después de tomar un espectro de referencia (background) para identificar las señales de CO₂ y vapor de agua atmosféricos y sustraerlas de los espectros de los materiales. El rango de longitud de onda del barrido fue de 500 – 4000 cm⁻¹, en un intervalo espectral de 5000 - 80 cm⁻¹ [21].

La distribución de tamaño de las nanopartículas de sílice se midió con la técnica dispersión dinámica de la luz (DLS, por sus siglas en inglés). Las medidas se llevaron a cabo en un equipo Zetasizer Nano Range (Malvern). La preparación de las muestras se realizó agregando tres gotas de la suspensión obtenida tras la síntesis de SiO₂ en una celda DTS0012 con agua desionizada. La celda se ubicó en el detector del equipo. Se realizó la configuración del software (Malvern Zetasizer v711) del equipo para iniciar la medida. Para ello, se seleccionó el material a identificar: SiO₂, el dispersante: agua, la temperatura de la medición: 25 °C, el tipo de celda, y, por último, se definió tres como el número de mediciones a efectuar con una réplica de cada medida.

1.2.2 Caracterización de las nanopartículas funcionalizadas. La funcionalización de las nanopartículas de sílice con APTES se verificó por FTIR/ATR de la misma forma como se hizo con la sílice.

La formación de nanopartículas Janus se verificó midiendo el grado de funcionalización de las nanopartículas; el cual a su vez se midió en términos de la masa del agente de funcionalización presente en ellas. Para esto, se determinaron los perfiles termogravimétricos de los materiales en un equipo Discovery series TGA. Los análisis se hicieron en atmósfera de nitrógeno (99.999 %, Linde) y se iniciaron a 30°C. Se subió la temperatura con una rampa de 10°C/min hasta

120°C. Se mantuvo esta temperatura durante 30 min. La muestra se sometió a otra rampa de 20°C/min hasta 800 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 10 min. Finalmente, se aplicó otra rampa de 20°C/min hasta alcanzar 900°C. La pérdida de peso de las nanopartículas funcionalizadas entre 200 y 300 °C se asoció a la descomposición del grupo amino, indicando el grado de funcionalización.

1.2.3 Caracterización de las emulsiones

1.2.3.1 Naturaleza. Para determinar la naturaleza de las emulsiones, se midió la conductividad a una emulsión escogida al azar por cada porcentaje de agua en un equipo Hanna Instruments HI5221, a temperatura ambiente y un pH de 3. En general, las emulsiones cuya fase continua es el agua (conductividad 500 – 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [22] a condiciones estándar) tendrán una mayor conductividad que aquellas cuya fase continua es el aceite; i.e. conductividades menores a 10 pS/m [23].

Las pruebas de conductividad se complementaron con la denominada prueba de gota. Para ello, se agregaron gotas de la emulsión a un vaso de precipitado con 60 ml de agua. En este caso, si la gota se disolvía en el agua, la fase continua de la emulsión sería esta última, mientras que si ocurría lo contrario, la fase continua sería el aceite.

1.2.3.2 Distribuciones de tamaño de gota. Las distribuciones de tamaño de gota en las emulsiones se midieron por DLS. Se tomó como referente el diámetro $D[4,3]$; el cual es el promedio de la distribución de volumen de los tamaños de gota [24]. La preparación de las muestras para las emulsiones fue similar a lo expuesto anteriormente para las nanopartículas de sílice, con la variante que para las emulsiones gasóleo-agua se cambió el tipo de dispersante pues en este caso se usó n-dodecano en lugar de agua. Además, se empleó una celda de vidrio.

Con los datos obtenidos, se determinó una manera para medir la polidispersión (P) de las distribuciones de tamaño de gota. P se calcula a partir del $d(0.9)$; i.e. diámetro por debajo del cual se encuentra el 90% del volumen de gotas, el $d(0.1)$;

i.e., diámetro por debajo del cual se encuentra el 10% del volumen de gotas, y el $d(0.5)$; que es la mediana de la distribución obtenida, mediante la ecuación 1 reportada en [25]:

$$P = \frac{d(0.9)-d(0.1)}{d(0.5)} \quad (1)$$

1.2.3.3 Comportamiento reológico. El comportamiento reológico de las emulsiones se estudió en un reómetro de platos paralelos de 40 mm de diámetro (MCR 302, Anton Paar). Las emulsiones se sometieron a una fuerza rotacional variando la velocidad de deformación entre 0.01 y 1000 s^{-1} . El procedimiento se llevó a cabo durante 10 min a temperatura ambiente, para obtener las variaciones del esfuerzo de corte y la viscosidad de la emulsión (η) en función de la velocidad de deformación. A partir de los datos obtenidos, se aplicó la ley de potencias para determinar el índice de consistencia y el índice de flujo de cada emulsión. Todas las mediciones se realizaron a 25 °C. La ecuación 2 presenta el modelo de la ley de potencia [26]:

$$\tau = k(-\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

Donde, n es el índice de flujo. Si $n = 1$, el comportamiento del fluido es newtoniano; si $n < 1$, el comportamiento es pseudoplástico; y, si $n > 1$, el comportamiento es dilatante. Por otro lado, k es el índice de consistencia; proporcional a la viscosidad.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.

La Figura D1 presenta las distribuciones de tamaño de partícula de sílice obtenidas durante la síntesis (ver Anexo D). Se obtuvieron nanopartículas con diámetro $D_{[4,3]}$ de 52 y 88 nm. La polidispersión de las distribuciones de tamaño de partícula fue de 0.57 para las nanopartículas de diámetro $D_{[4,3]}$ igual a 52 nm y 0.71 para las nanopartículas de 88 nm. Como se planteó en la metodología experimental, estos resultados fueron función de la temperatura de síntesis de los materiales. Donde, el haber aumentado la temperatura de 50 °C a 60 °C disminuyó el tamaño promedio de las nanopartículas de sílice y la polidispersión.

Los espectros FTIR/ATR de las nanopartículas de sílice se presentan en las Figuras D2, D3 del Anexo D. En general, los materiales mostraron bandas entre 3000-3600 cm^{-1} , a 1600 cm^{-1} y entre 460-1100 cm^{-1} . Las bandas entre 3000-3600 cm^{-1} se atribuyen a agua adsorbida proveniente del ambiente o remanente del proceso de síntesis [27], [28]. La banda a 1600 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de grupos silanol (-Si-OH) superficiales [29]. Finalmente, las bandas entre 460-1100 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace O-Si-O [28]. Estos resultados son similares a los presentados en la literatura para SiO_2 [20].

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS

Los espectros FTIR/ATR obtenidos de las nanopartículas funcionalizadas se presentan en las Figuras E1 y E2 (Anexo E). Se encontraron bandas entre 3000 – 2800 y entre 1465 - 1375 cm^{-1} características del agente de funcionalización (APTES) [30]. Esto indica una exitosa funcionalización de la sílice; con lo cual se concluye que se obtuvieron nanopartículas Janus en concordancia con los hallazgos de Bermúdez y González [20].

Respecto al grado de funcionalización, los análisis termogravimétricos mostraron pérdidas de peso entre 200 y 300°C típicas de las nanopartículas Janus, las cuales se atribuyen a la descomposición del grupo funcional amino (Figuras E3 y

E4 del anexo E) [20]. Las pérdidas de peso asociadas a la descomposición de dicho grupo, para las nanopartículas Janus preparadas con sílice de 52 y 88 nm, fueron de un 7.4 y 11.5 %, respectivamente. Es decir se aprecia la pérdida de peso extra debido al agente hidrófobo APTES el cual fue adherido a la superficie de las nanopartículas de sílice.

2.3 NATURALEZA DE LAS EMULSIONES

Para las emulsiones escualano-agua, los valores de conductividad entre (3.3-4.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$), indicaron que la fase continua era el agua, sin importar el contenido de aceite de la emulsión. Por tanto, estas emulsiones son del tipo O/W. Por otro lado, las emulsiones gasóleo-agua tuvieron conductividades entre (0.125-0.254 $\mu\text{S}/\text{cm}$) lo que indicó que la fase continua fue el gasóleo, por ende, estas emulsiones se clasificaron como W/O. Los resultados de la prueba de la gota ratificaron lo obtenido mediante las pruebas de conductividad (ver anexo F).

Teniendo en cuenta la naturaleza disímil de las emulsiones preparadas, en lo que sigue se discutirán por aparte los resultados obtenidos para cada sistema. Primero se presentarán los resultados de las emulsiones escualano-agua y luego los de las emulsiones gasóleo-agua.

2.4 EMULSIONES ESCUALANO-AGUA

2.4.1 Tamaño de gota. En las Figuras G1 y G2 (ver anexo G) se presentan las distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones escualano-agua. En general, se apreciaron tamaños de gota mayores en las emulsiones que se formularon con el tamaño de nanopartículas de 88 nm. Por otro lado, la Tabla H1 (ver anexo H) muestra los resultados obtenidos para el diseño experimental efectuado tomando como variable respuesta del experimento el tamaño promedio de gota D [4,3]. A partir de los datos obtenidos, se realizaron diagramas de caja y bigote entre las variables de entrada al sistema. Los mismos se presentan en la Figura I1 (ver anexo I).

Para dar sustento a las anteriores observaciones, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de los resultados del experimento, el cual se presenta en la Tabla J1 ver anexo J, a partir del ANOVA, se elaboró el diagrama de Pareto mostrado en la Figura 1. Para este y los demás diagramas que se presentarán después, se tomó como referencia un error tipo I de 5 %; i.e. $\alpha = 0.05$.

De acuerdo a la Figura 1, las variables principales que tienen un efecto significativo sobre el diámetro D [4,3] son: la energía de emulsificación (B) y el diámetro de partícula (C). Así mismo, las interacciones entre el porcentaje de agua y la energía de emulsificación (AxB) y la energía de emulsificación y el diámetro de las nanopartículas (BxC).

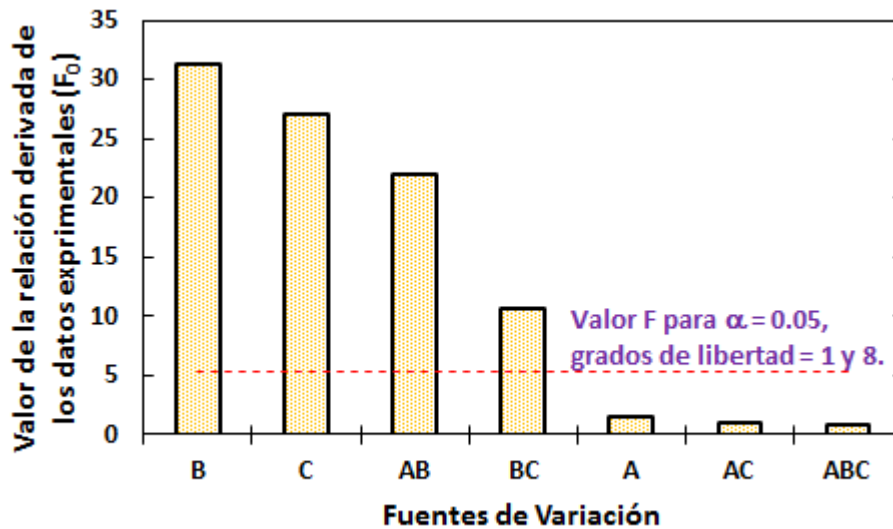
Para el efecto de la energía de emulsificación, la tendencia observada puede explicarse considerando que la diferencia de viscosidad entre el escualano y el agua es baja, así como la tensión interfacial entre ambos fluidos. En consecuencia, la relación de las fuerzas viscosas con las fuerzas de tensión interfaciales; i.e. el número capilar, sería alto [31]. Por esta razón, el suministro de energía no se perdería en disipaciones viscosas, lo que favorecería la coalescencia entre gotas, en consideración al hecho que la concentración de tensoactivo es constante para todas las emulsiones.

Respecto al efecto del tamaño de las nanopartículas Janus sobre el tamaño promedio de gota, éste puede explicarse porque a menor tamaño de nanopartícula, la superficie disponible para adsorber en la interfase aceite-agua es mayor. La tendencia encontrada coincide con lo reportado en la literatura [32].

Para constatar si el modelo estadístico planteado en el ANOVA es adecuado a los datos experimentales se realizó un análisis de residuales para los supuestos de normalidad y varianza constante. Los diagramas respectivos se presentan en el Anexo J, Figura J1. En general, las tendencias observadas en la Figura permiten decir que se cumplieron los supuestos del modelo [32]. Comprobaciones del mismo tipo se hicieron en todos los análisis presentados de aquí en adelante,

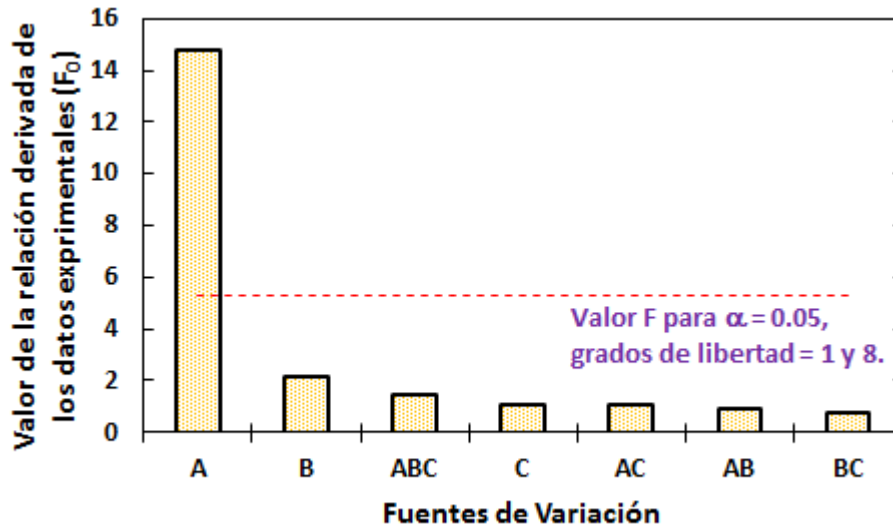
llegándose a la misma conclusión; i.e. hubo buen cumplimiento de los supuestos de normalidad y varianza constante (Anexo K, Figuras K1 a K8).

Figura 1. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de aceite (A), la energía de emulsificación (B), el diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el tamaño de gota $D[4,3]$ de las emulsiones escualano-agua.



2.4.1.1 Polidispersión. Los resultados concernientes a la polidispersión se muestran en la Tabla H2 (ver anexo H). A partir de los anteriores, se realizaron las gráficas de cajas y bigotes presentadas en la Figura I2 (ver anexo I), donde se aprecia que al disminuir el % de agua, de igual forma disminuye el polidispersión. El análisis estadístico de los datos vía ANOVA (Tabla J2, Anexo J) se resume en el diagrama de Pareto mostrado en la Figura 2. Se observa que la única variable estadísticamente significativa al nivel de confianza establecido (95%) es el porcentaje de agua presente en el sistema.

Figura 2. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre la polidispersión de las emulsiones escualano-agua.



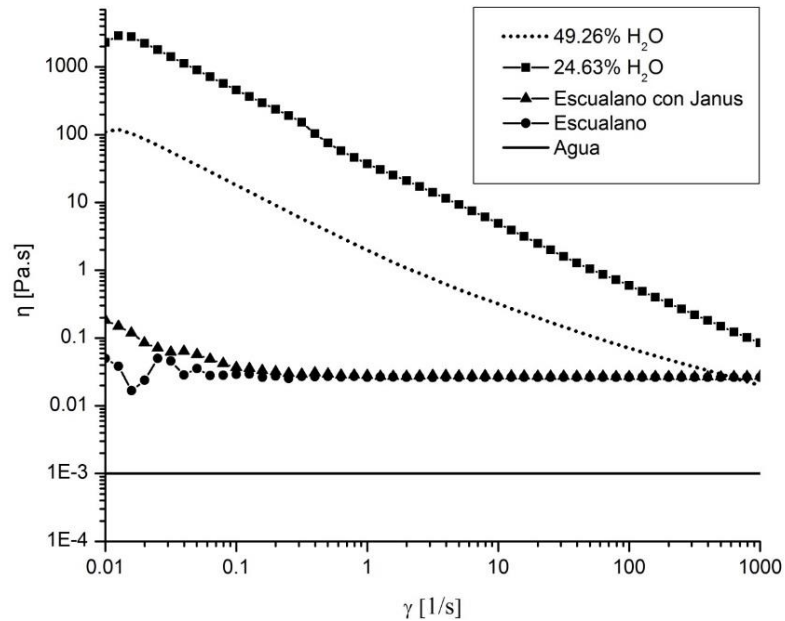
Esta tendencia se puede atribuir a que la disminución de la fracción de aceite del sistema favorecería la deformación de las gotas debido al incremento de la interacción entre ellas; lo que conllevaría a la generación de gotas de diversos tamaños [33].

2.4.2 Comportamiento reológico. Luego de haber analizado los efectos de las variables de entrada seleccionadas sobre las distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones escualano-agua, se procede a mostrar y discutir a continuación las propiedades reológicas de estas emulsiones O/W. La Figura 3 presenta el perfil reológico (o de flujo); viscosidad contra velocidad de deformación (η vs γ), de dos emulsiones escualano-agua seleccionadas. Como referencia, la Figura 3 también muestra los perfiles reológicos del escualano puro, el agua y el escualano con nanopartículas. Los perfiles de flujo de las demás emulsiones preparadas se muestran en el Anexo L, Figura L1. Estas últimas, tuvieron perfiles similares pero con valores de viscosidad intermedios entre los extremos mostrados.

De acuerdo a la Figura 3, la viscosidad del escualano es mayor a la del agua y ambos fluidos son newtonianos. Cuando se agregaron nanopartículas al escualano, inicialmente se presentó un aumento de la viscosidad. Sin embargo, al aumentar la velocidad de deformación, el perfil tendió a ser similar al observado para el escualano puro; la presencia de nanopartículas causa este aumento a bajos valores de $\dot{\gamma}$ por la inercia misma de los sólidos. En general agregar nanopartículas (con una concentración de 1.48% p/p) al escualano no tiene efecto significativo sobre su viscosidad.

En el caso de las emulsiones, se observó un incremento sustancial de los valores de viscosidad que fue inversamente proporcional al porcentaje de agua; i.e, proporcional a la concentración de escualano que es la fase dispersa. El perfil reológico en estos casos correspondió al de los fluidos pseudoplásticos [26]. La disminución de la viscosidad con el incremento de la velocidad de deformación indica una ruptura o reorganización continua de la estructura del sistema, debido a la presencia de sólidos dispersos [34].

Figura 3. Variación de la viscosidad de la velocidad de deformación de las emulsiones escualano-agua.



Condiciones de emulsificación: 13 GW/m³ y 52 nm. Temperatura de medición del perfil: 25 °C.

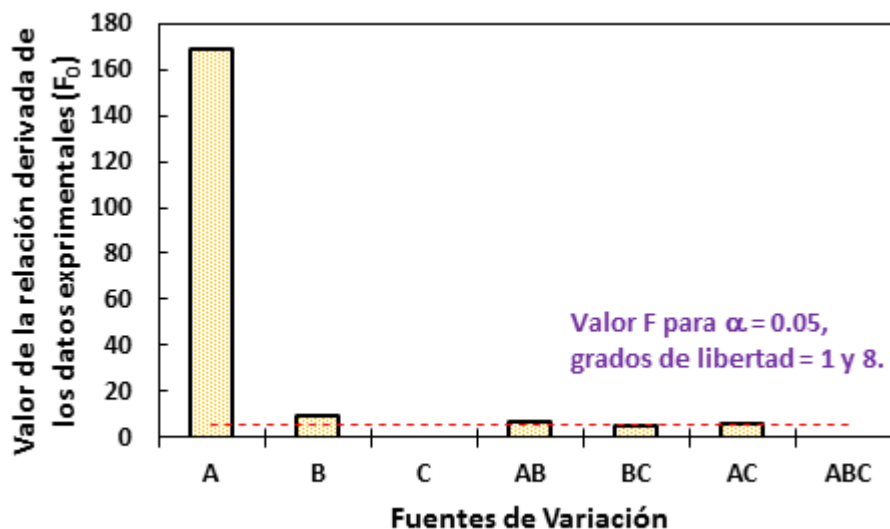
Tomando como base estos resultados, a continuación, se analizan los parámetros obtenidos del ajuste de los perfiles reológicos de las emulsiones escualano-agua al modelo de potencia.

2.4.2.1 Índice de consistencia. La Tabla H3 (ver anexo H) muestra los valores de k obtenidos a partir del ajuste mediante la ley de potencia de los perfiles reológicos de las emulsiones escualano-agua formuladas. Se realizó un ajuste para que los datos estadísticamente se acoplen, partiendo de que la ley de potencia es exponencial, el análisis estadístico se realizó con logaritmos de k (log k). Los gráficos de caja y bigotes se muestran en la Figura I3, Anexo I, se encontró que al disminuir el porcentaje de agua, el índice de consistencia aumenta, en cuanto al diámetro de partícula, k disminuyó al aumentar el diámetro de las mismas. Los resultados del ANOVA, Tabla J3, Anexo J, se representan el

diagrama de Pareto mostrado en la Figura 4. Las comprobaciones de los supuestos del modelo ANOVA se muestran en la Figura K3 del anexo K, el cual es representado en un diagrama de Pareto Figura 4, donde muestra que las variables que ejercen un efecto estadísticamente significativo sobre el índice de consistencia son el % de agua, la energía de emulsificación y las interacciones entre el % de agua y la energía de emulsificación; diámetro de partícula y % de agua.

Es decir el índice de consistencia es inverso al % de agua presente en la formulación de la emulsión y directamente proporcional a la energía de emulsificación empleada en la formulación de emulsiones, cabe mencionar que este índice también es influenciado a nivel microestructural por el tamaño del tensoactivo y el tamaño de gota que presente dicha emulsión [35].

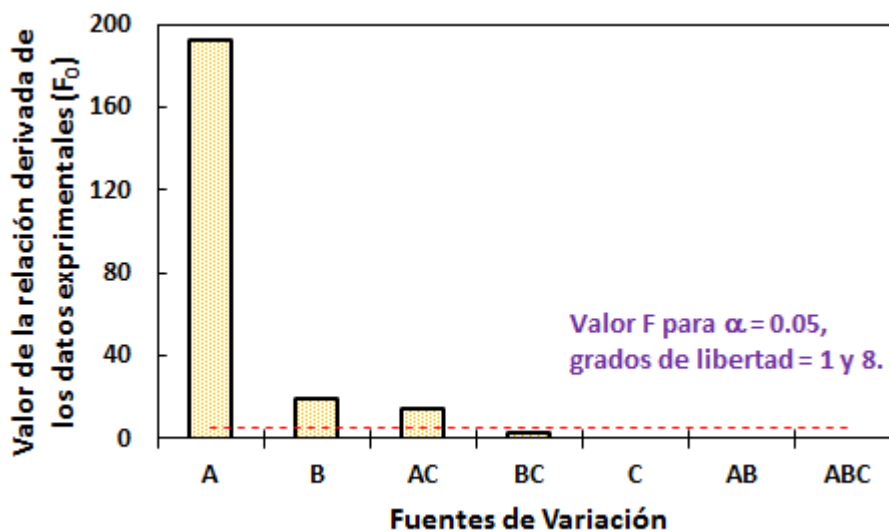
Figura 4. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de consistencia de las emulsiones escualano-agua.



2.4.2.2 Índice de flujo. La Tabla H4 (Anexo H) muestran los datos experimentales obtenidos del ajuste a la ley de potencia. De igual forma se realizaron gráficos de caja y bigotes (Figura I4, Anexo I) encontrándose que al aumentar el % de agua, también aumenta el índice de flujo, indicando que el comportamiento pseudoplástico de la emulsión se hace claro con la reducción del % de agua. Lo cual coincide con lo expuesto en la Figura 3.

Se realizó un análisis de varianza ANOVA Tabla J4, Anexo J, el cual se expone mediante un diagrama de Pareto Figura 5. En este diagrama se aprecia que aun cuando se confirma la gran influencia que presenta el % de agua, la energía y la interacción del % de agua con el diámetro de partícula también presentan influencia en el comportamiento reológico de la emulsión. A manera general se puede afirmar que en el comportamiento reológico de una emulsión está en función del % de cada fluido presente, energía y tamaño de tensoactivo utilizado en la formulación de la emulsión.

Figura 5. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de flujo de las emulsiones escualano-agua.



2.5 EMULSIONES GASÓLEO DE VACÍO-AGUA

Después de haber analizado el sistema escualano–agua, se procede ahora a realizar un análisis semejante al sistema gasóleo de vacío–agua. Se debe recordar que este sistema corresponde a una emulsión W/O (ver sección 3.3).

2.5.1 Tamaño de gota. Las figuras G3 y G4 ver anexo G presentan las distribuciones de tamaño de gota obtenidas para las emulsiones gasóleo de vacío-agua preparadas. En general, los promedios de los tamaños de gota fueron proporcionales a los tamaños de las nanopartículas utilizadas en la formulación de las emulsiones. La Tabla H5 (Anexo H) muestra los valores $D_{[4,3]}$ obtenidos a través del diseño experimental implementado. A partir de los datos obtenidos se realizó un diagrama de caja y bigote Figura I5 ver Anexo I, en éste se evidencia que el tamaño de gota disminuye al aumentar la energía y el % de agua del sistema.

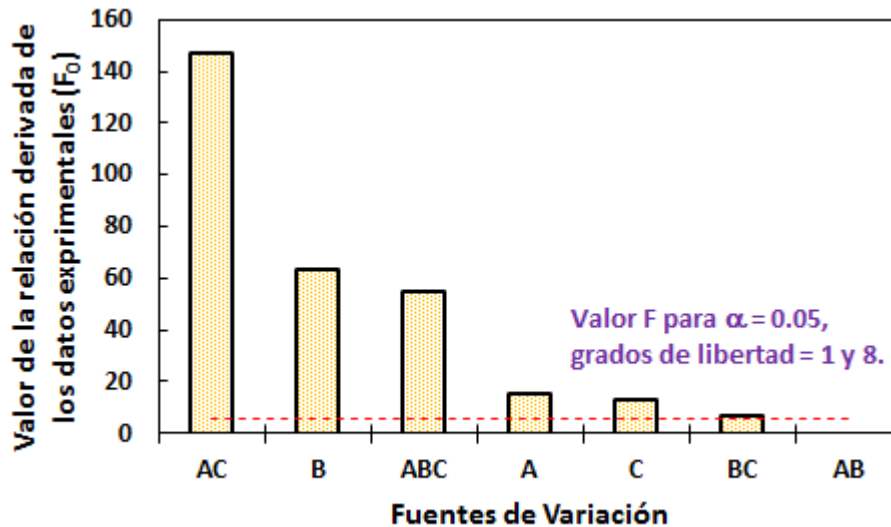
A partir de los datos experimentales se realizó un ANOVA (Tabla J5, Anexo J), los resultados se plasman en el gráfico de Pareto (Figura 6), se evidencia como caso especial que, la interacción más importante es la del % de agua con el diámetro de partícula, cabe resaltar que la interacción de las tres variables es significativa estadísticamente.

Los resultados del ANOVA evidencian un carácter muy complejo respecto a las propiedades fisicoquímicas de las emulsiones gasóleo – agua. En parte, esto debe estar ligado a la composición molecular del gasóleo.

El gasóleo es una mezcla de petróleo ligero y pesado. Uno de sus componentes principales son los asfaltenos en los que se mezclan compuestos de alto peso molecular cuya composición incluye heteroátomos como azufre, oxígeno y otros como metales [36]. Debido a tal heterogeneidad, el gasóleo mismo podría comportarse como un surfactante en una emulsión [37]. Esto implicaría que se

puedan establecer múltiples interacciones a nivel molecular entre el gasóleo, las nanopartículas Janus y el agua contenidas en las emulsiones.

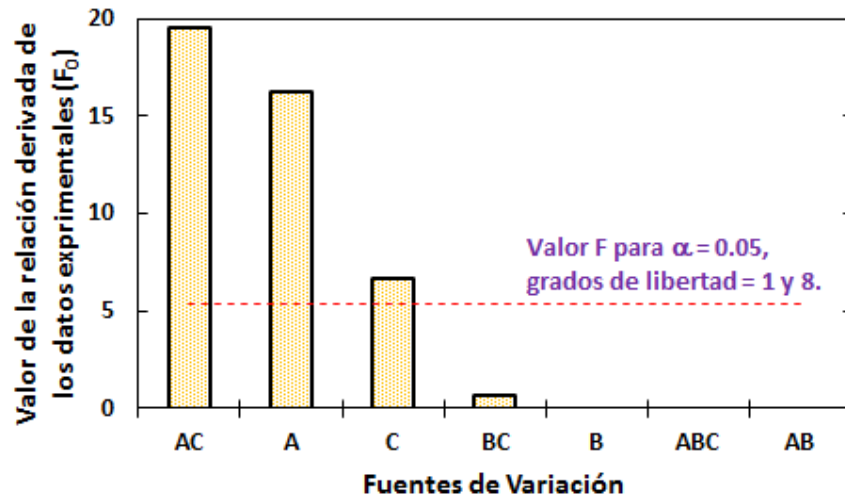
Figura 6. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el tamaño de gota $D[4,3]$ de las emulsiones gasóleo-agua.



2.5.1.1 Polidispersión. Una vez calculados los datos y expuestos en la tabla H6 ver anexo H, se realizó un gráfico de caja y bigote Figura I6, anexo I, se aprecia que la variable energía no presenta una influencia sobre la polidispersión.

Continuando el estudio se realizó un diagrama de Pareto Figura 7, a partir de las deducciones de la tabla ANOVA (Tabla J6, Anexo J), para este caso el porcentaje de agua y el diámetro de las nanopartículas Janus tienen un efecto significativo sobre la polidispersión. Lo mismo sucede con la interacción entre estas dos variables.

Figura 7. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre la polidispersión de las emulsiones gasóleo-agua.



La polidispersión aumentó con el incremento del tamaño de partícula y la disminución del % de agua.

2.5.2 Comportamiento reológico. Después de analizar los efectos de las variables de entrada seleccionadas sobre las distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones gasóleo-agua, se procede a mostrar y discutir a continuación las propiedades reológicas de estas emulsiones W/O.

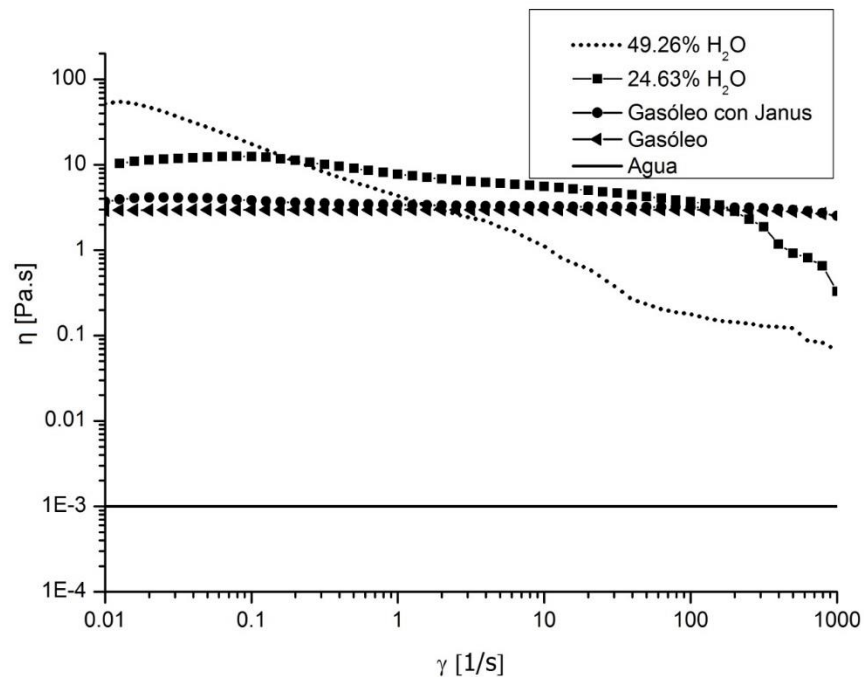
La Figura 8 presenta el perfil reológico (o de flujo) del gasóleo; viscosidad contra velocidad de deformación (η vs $\dot{\gamma}$), de dos emulsiones representativas como referencia, La Figura 8 también muestra los perfiles reológicos del gasóleo puro, el agua y el gasóleo con nanopartículas. Los perfiles de flujo de las demás emulsiones preparadas se muestran en la Figura L2 del anexo L. Estas últimas presentaron un comportamiento similar al expuesto con valores intermedio entre los expuestos en la Figura 8.

Se observó que la viscosidad de gasóleo no cambia con el aumento de la velocidad de deformación la viscosidad, el perfil del gasóleo con Janus aumenta

un poco inicialmente, pero al incrementar γ es prácticamente similar al gasóleo, presentando un comportamiento newtoniano.

En general, las emulsiones gasóleo-agua mostraron un comportamiento pseudoplástico que se atenuó con el aumento en el contenido de gasóleo de vacío del sistema (Figura 8).

Figura 8. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación de las emulsiones gasóleo-agua.



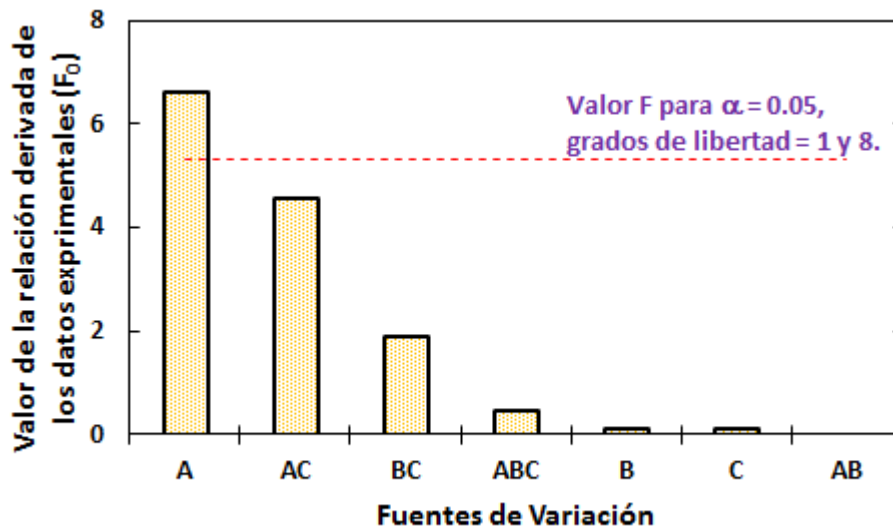
Condiciones de emulsificación: 4.8 GW/m^3 y 52 nm . Temperatura de medición del perfil: $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.5.2.1. Índices de consistencia y flujo. a tabla H7 ver anexo H, muestra los valores del índice de consistencia los cuales presentan un comportamiento similar a los del sistema escualano-agua, se complementó el estudio con una gráfica de caja y bigote (Figura I7, Anexo I, donde se evidencia que al disminuir el % de agua, el índice de consistencia aumenta.-como es de conocimiento, que el índice

de consistencia está influenciado por el tamaño de gota, el cual es función del tamaño de nanopartículas y de la energía de emulsificación [35].

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para conocer las variables estadísticamente significativas, éste se presenta en la tabla J7, anexo J. De igual forma los resultados obtenidos se representan en el diagrama de Pareto de la Figura 9.

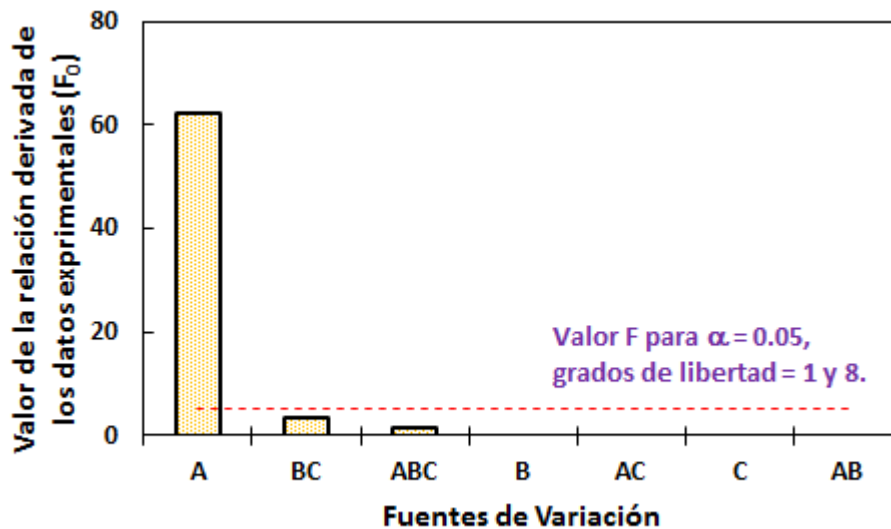
Figura 9. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de consistencia de las emulsiones gasóleo-agua.



Por otro lado los datos experimentales del índice de flujo se resumen en la tabla H8, anexo H, a partir de ellos se realizaron diagramas de cajas y bigotes (Figura I8, Anexo I) donde se observó que a medida que el % de agua disminuye, el sistema gasóleo-agua nuevamente se comporta como un fluido newtoniano, esto siendo contrario a lo anteriormente mencionado en el sistema escualano-agua. Para poder entender un poco el fenómeno expuesto se realizó un gráfico de Pareto (Figura 10), el cual fue realizado a partir la ANOVA (tabla J8 ver anexo J), para conocer las variables que tienen una mayor influencia estadística sobre el índice de flujo, encontrándose que la variable más influyente es el % de agua.

Los resultados presentados sobre la reología de las emulsiones gasóleo – agua indican que a pesar de la alta complejidad molecular que el sistema posee, su comportamiento reológico; en cuanto a k y n , es más simple, pues sólo depende de la concentración relativa de las fases gasóleo de vacío - agua. Ello, a pesar de los efectos complejos de las variables estudiadas sobre las distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones que se evidenciaron antes.

Figura 10. Diagrama de Pareto para la evaluación estadística de los efectos del porcentaje de agua (A), energía de emulsificación (B) y diámetro de partícula (C) y sus interacciones sobre el índice de flujo de las emulsiones gasóleo-agua.



2.6 DISCUSIÓN

Para facilitar la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, se presenta en la Tabla 1 una comparación cualitativa de los resultados obtenidos en los dos sistemas estudiados, en términos de las variables de entrada que se hallaron estadísticamente significativas para cada una de las variables respuesta contempladas.

Tabla 1. Comparación del sistema escualano-agua y gasóleo-agua

Propiedad	Emulsiones	
	Escualano – agua	Gasóleo - agua
Naturaleza	Aceite en agua	Agua en aceite
Tamaño de gota	<ul style="list-style-type: none"> • Energía de emulsificación. • Diámetro de partícula. • Interacción % de agua con la Energía de emulsificación. • Interacción de Energía de emulsificación con Diámetro de partícula. 	<ul style="list-style-type: none"> • Interacción de % de agua con Diámetro de partícula. • Energía de emulsificación. • Interacción de % de agua con Energía de emulsificación y Diámetro de partícula. • % de agua. • Diámetro de partícula. • Interacción de Energía de emulsificación con Diámetro de partícula.
Polidispersión	<ul style="list-style-type: none"> • % de agua. 	<ul style="list-style-type: none"> • Interacción de % de agua con Diámetro de partícula. • % de agua. • Diámetro de partícula.
Índice de consistencia (k)	<ul style="list-style-type: none"> • % de agua. • Energía de emulsificación • Interacción de % de agua con Diámetro de partícula. • Interacción de % de agua con la energía de emulsificación. 	<ul style="list-style-type: none"> • % de agua.
Índice de Flujo (n)	<ul style="list-style-type: none"> • Interacción de % de agua con Diámetro de partícula. • Energía de emulsificación. • % de agua. 	<ul style="list-style-type: none"> • % de agua

Como se observa, en ambos tipos de emulsiones el tamaño de gota se ve influenciado por la energía de emulsificación y por el diámetro de las nanopartículas Janus. En este sentido, Björkegren et al. [32], encontraron que al emplear partículas más pequeñas como emulsionante y aumentar la energía de emulsificación, da lugar a la formación de gotas más pequeñas. Por otro lado, la energía suministrada en la formulación de las emulsiones puede llegar a influenciar el fenómeno de coalescencia, cuando la energía suministrada no es utilizada en la disipación de fuerzas viscosas entre los fluidos.[35]. Como se

evidencia, la concentración relativa de las fases influyó marcadamente el tamaño de gota de las emulsiones gasóleo – agua; cuya naturaleza es inversa a la del sistema escualano –agua.

Hablando de la polidispersión, es fácil apreciar que el factor que más pesó en esta propiedad fue el porcentaje de agua presente en el sistema. Mientras tanto, la energía de emulsificación no fue, en ningún caso, un factor influyente en la polidispersión. Cuando se habla del sistema escualano-agua, en el cual el aceite es la fase dispersa, es interesante notar que no importa el tamaño de las nanopartículas Janus utilizado en el sistema. Esto puede deberse a que las tensiones superficiales entre las fases sean muy parecidas [38] .Para este último, ya se discutió que hay la posibilidad de que se conformen interacciones moleculares complejas entre los diversos componentes de la emulsión.

La polidispersión y el tamaño de gota influyeron en el comportamiento reológico de las emulsiones a nivel global, debido a que a menores tamaños de gota presentes en una emulsión esta será más viscosa dado que la interacción entre las fases continua y dispersa, será superior y la energía necesaria para estimular el flujo de la misma será superior, por otro lado hablando de la polidispersión de la emulsión la cual da una compresión de la gama de tamaños de gota presentes a mayor uniformidad de tamaños más viscosa será la emulsión.

Ya por último hablando de los índices de flujo y consistencia, ligados al comportamiento reológico de la emulsión, se aprecia que están en función principalmente del % de agua presente en la formulación y la naturaleza de la fase aceite.

3. CONCLUSIONES

- Las nanopartículas Janus son agentes tensoactivos capaces de formar emulsiones de diversos tipos (O/W y W/O) en función de la naturaleza química de la fase aceite. Esto se evidenció al observarse las diferencias entre emulsiones escualano-agua y gasóleo-agua.
- Los sistemas de emulsiones presentan un tamaño de gota proporcional al tamaño del tensoactivo y energía aplicada en la formulación de los mismos siempre y cuando las fuerzas viscosas entre los fluidos con los que se trabaje sea significativa.
- La polidispersión en un sistema de dispersión es función de la energía aplicada, naturaleza de los fluidos y tamaño tensoactivo utilizado en la formulación de las emulsiones como se presentó en los sistemas escualano-agua y gasóleo-agua.
- El comportamiento reológico de un sistemas de dispersión está en función de la naturaleza del mismo, porcentaje de fase dispersa presente principalmente como se evidenció en el trabajo donde el sistema escualano-agua presentó un comportamiento pseudoplástico para ambos niveles trabajados, mientras que el sistema gasóleo-agua para el nivel alto de % dispersa en la formulación se comportó como un fluido pseudoplástico y para el bajo se comportaba como newtoniano.

4. RECOMENDACIONES

- Realizar curvas para identificar el punto de inversión de fase de las emulsiones, para así poder realizar un estudio direccionado a la comparación de los sistemas con los cuales se trabaje.
- Realizar un balance HLB al tensoactivo utilizado en la formulación de las emulsiones, si la intención del trabajo tiene como objeto una naturaleza de emulsión dado que éste, da una idea del tipo de emulsión que se favorece para valores altos de HLB, el tensoactivo favorecerá emulsiones W/O, y para valores bajos de HLB la influencia del tensoactivo será para emulsiones O/W.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] OBSERVATORIO PETROLERO SUR. Colombia: los pesados amplían la frontera extractiva. [En línea]. 2017. (Recuperado el 27 de Julio 2017). Disponible en <http://www.opsur.org.ar/blog/2016/10/26/colombia-los-pesados-amplian-la-frontera-extractiva/>

[2] PEÑUELA MUÑOZ, Johan Humberto. 2017. Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. [En línea]. 2017. (Recuperado el 10 junio 2017). Disponible en <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>

[3] HASAN, Shadi W; GHANNAM, Mamdouh y ESMAIL, Nabil. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. En: Fuel. Mayo 2010, vol. 89, p.1095-1100.

[4] NARENDRA, Kumar; TUSHAR, Gaur, y AJAY, Mandal. Characterization of SPN Pickering emulsions for application in enhanced oil recovery. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Octubre 2017, vol. 54, p.304-315

[5] RONDÓN, Miguel, et al. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. En: Energy & Fuels. Mayo 2006. vol. 20, p. 1600-1604.

[6] MERCADO ORTEGA, Mirna Luz. Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimientos para madera. Trabajo final para optar al título de Magister en Ingeniería Química. Bogotá. Universidad Nacional. 2015.

[7] WIKIPEDIA. Emulsión. [En línea] 2017. (Recuperado en 14 junio 2017). Disponible en <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Emulsi%C3%B3n&oldid=99690688>.

[8] Tadros F., Rheology of Dispersions: Principles and Applications. John Wiley & Sons, 2011.

[9] TARRAGO RODRÍGUEZ, Héctor Luis; ANGULO PALMA, Hugo Javier, y FALCÓN HERNÁNDEZ, José. 2015. Comportamiento reológico de las emulsiones empleando productos de la pirolisis. En: Tecnología Química. 2015, vol. 35, p.343-353.

[10] LARSON-SMITH, Kjersta y POZZO, Danilo C. Pickering Emulsions Stabilized by Nanoparticle Surfactants. En: Langmuir. Julio 2012, vol. 28, no. 32, p. 11725-11732.

[11] HUNTER, Timothy N., et. al. The role of particles in stabilising foams and emulsions. En: Advances in Colloid and Interface Science. Marzo 2008, vol. 137, p. 57-81.

[12] EL-MOUDNY, S; BADIA, M. y BENHAMOU, M. Structure and thermodynamics of Pickering emulsions stabilized by adsorbed charged particles. En: Journal of Molecular Liquids. Enero 2017, vol. 225, p. 174-185.

[13] PRADHAN, S.; XU, L. y CHEN, S. Janus Nanoparticles by Interfacial Engineering. En: Advanced Functional Materials. Agosto 2007, vol. 17, p. 2385-2392.

- [14] MASALOVA, Irina, y MALKIN, Alexander Ya. The engineering rheology of liquid explosives as highly concentrated emulsions. En: Chemical Engineering Research and Design. Febrero 2013, vol. 91, p.204-210.
- [15] CHOPLIN, L., y MARCHAI, P. La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits. En: Rhéologie. 2007, vol. 12, p. 9-18.
- [16] TSABET, Èmir, y FRADETTE, Louis. Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions. Chemical Engineering Research and Design. 2015, vol. 97, p. 9-17.
- [17] TABORDA, Esteban A., et. al. 2016. Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions. En: Fuel. 2016, vol. 184, p. 222-232.
- [18] TALENS OLIANG, Pau. Caracterización del comportamiento reológico de un alimento fluido pseudoplástico. Universidad Politécnica de Valencia. 2016.
- [19] CÁMARA TORRES, Ricardo, y BARCELÓ, Joan Grau. Introducción a la mecánica de fluidos y transferencia de calor con COMSOL Multiphysics. Addlink Software Científico. 2007.
- [20] BERMÚDEZ MARTÍNEZ, Silvana Daniela; y GONZÁLEZ MENESES, Paula Alejandra. Exploración en la fabricación de nanopartículas Janus con diferentes parámetros de funcionalización probadas como agente estabilizador en un sistema de emulsión. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2017.

[21] SMITHS DETECTION. Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier. [En línea]. 2017. (Recuperado el 18 de junio 2017). Disponible en https://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=280:fourier-transform-infrared-spectroscopy&Itemid=1533&lang=es.

[22] LENNTECH. Conductividad del agua. [En línea]. 2017. (Recuperado el 19 de Julio 2017). Disponible en <http://www.lenntech.es/aplicaciones/ultrapura/conductividad/conductividad-agua.htm>

[23] LUBLEARN. Monitoreo de condición del lubricante por medio de la conductividad eléctrica. [En línea]. 2015. (Recuperado el 19 de julio 2017). Disponible en <http://noria.mx/lublearn/monitoreo-de-condicion-del-lubricante-por-medio-de-la-conductividad-electrica/>

[24] RAWLE, Alan. s.f. Principios básicos del análisis del tamaño de partículas. [En línea]. (Recuperado el 17 junio 2017). Disponible en <http://www.iesmat.com/iesmat/upload/file/Malvern/Productos-MAL/DIF-Principios%20basicos%20Analisis%20Tam.%20Particula.pdf>

[25] MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, María. 2014. Formación y caracterización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua. Tesis del programa de doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de Barcelona. 2014.

[26] BIRD, Robert. Fenómenos de transporte. Segunda Edición. Limusa Wiley. 2013.

[27] HORNBACK, Joseph M. Organic Chemistry. Cengage Learning. 2005.

[28] RAO, A. V., KALESH, R. R. y PAJONK, G. M.. 2003. Hydrophobicity and Physical Properties of TEOS Based Silica Aerogels Using Phenyltriethoxysilane as a Synthesis Component. En: Journal of Materials Science. Noviembre 2003, vol. 38, p. 4407–4413.

[29] CALDERÓN MARTÍNEZ, J. y AVENDAÑO RUIZ, R. Espectroscopia Infrarroja. Primera edición. España: Alhambra Editorial. 1979.

[30] LIBRETEXTS. Infrared Spectroscopy Absorption Table. [En línea]. 2014. Chemistry LibreTexts. (Recuperado el 10 marzo 2017). Disponible en https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table

[31] ABDALLAH, Wael, et al. Fundamentos de la mojabilidad. 2007. [En línea]. (Recuperado en 14 mayo 2017). Disponible en http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p44_61.pdf

[32] BJÖRKEGREN, Sanna, et al. Hydrophilic and hydrophobic modifications of colloidal silica particles for Pickering emulsions. En: Journal of Colloid and Interface Science. Febrero 2017, vol. 487, p. 250-257.

[33] MAINDARKAR, Shashank N., HOOGLAND, Hans, y HENSON, Michael A. Predicting the combined effects of oil and surfactant concentrations on the drop size distributions of homogenized emulsions. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Febrero 2015, vol. 467, p. 18-30.

[34] IBARZ, Albert, y BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V. Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa. 2005.

[35] SALAGER, Jean-Louis. s. f. Emulsiones propiedades y formulación. Laboratorio FIRP. [En línea]. (Recuperado el 25 abril 2017). Disponible en <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747B.pdf>

[36] ACEVEDO, Socrates, et al. Asphaltenes and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects. En: Energy & Fuels. Julio 2005, vol. 19, no. 5, p. 1948–1953.

[37] ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N. y YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. En: Journal of Colloid and Interface Science. Noviembre 2010, vol. 351, p. 542-555.

[38] CÁRDENAS, José C; LÓPEZ, Oscar J. y PINTO, Karem T. Estudio reológico de los fluidos viscoelásticos surfactantes utilizados en operaciones de fracturamiento hidráulico. En: El reventón Energético. 2011, vol. 9, no. 1, p. 5-12.

[39] PARK, Sung Kyoo; KIM, Ki Do. y KIM, Hee Taik. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Febrero 2002, vol. 197, p. 7-17.

[40] FRADETTE, L.; BROCARD, B. y TANGUY, P. A. Comparison of Mixing Technologies for the Production of Concentrated Emulsions. En: Chemical Engineering Research and Design. 2007, vol. 85, p. 1553-1560.

BIBLIOGRAFÍA

ABDALLAH, Wael, et al. Fundamentos de la mojabilidad. 2007. [En línea]. (Recuperado en 14 mayo 2017). Disponible en http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p44_61.pdf

ACEVEDO, Socrates, et al. Asphaltenes and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects. En: Energy & Fuels. Julio 2005, vol. 19, no. 5, p. 1948–1953.

BERMÚDEZ MARTÍNEZ, Silvana Daniela; y GONZÁLEZ MENESES, Paula Alejandra. Exploración en la fabricación de nanopartículas Janus con diferentes parámetros de funcionalización probadas como agente estabilizador en un sistema de emulsión. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2017.

BIRD, Robert. Fenómenos de transporte. Segunda Edición. Limusa Wiley. 2013

BJÖRKEGREN, Sanna, et al. Hydrophilic and hydrophobic modifications of colloidal silica particles for Pickering emulsions. En: Journal of Colloid and Interface Science. Febrero 2017, vol. 487, p. 250-257.

CALDERÓN MARTÍNEZ, J. y AVENDAÑO RUIZ, R. Espectroscopia Infrarroja. Primera edición. España: Alhambra Editorial. 1979.

CÁMARA TORRES, Ricardo, y BARCELÓ, Joan Grau. Introducción a la mecánica de fluidos y transferencia de calor con COMSOL Multiphysics. Addlink Software Científico. 2007.

CÁRDENAS, José C; LÓPEZ, Oscar J. y PINTO, Karem T. Estudio reológico de los fluidos viscoelásticos surfactantes utilizados en operaciones de fracturamiento hidráulico. En: El reventón Energético. 2011, vol. 9, no. 1, p. 5-12.

CHOPLIN, L., y MARCHAI, P. La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits. En: Rhéologie. 2007, vol. 12, p. 9-18.

EL-MOUDNY, S; BADIA, M. y BENHAMOU, M. Structure and thermodynamics of Pickering emulsions stabilized by adsorbed charged particles. En: Journal of Molecular Liquids. Enero 2017, vol. 225, p. 174-185.

FRADETTE, L.; BROCARD, B. y TANGUY, P. A. Comparison of Mixing Technologies for the Production of Concentrated Emulsions. En: Chemical Engineering Research and Design. 2007, vol. 85, p. 1553-1560.

HASAN, Shadi W; GHANNAM, Mamdouh y ESMAIL, Nabil. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. En: Fuel. Mayo 2010, vol. 89, p.1095-1100.

HORNBACK, Joseph M. Organic Chemistry. Cengage Learning. 2005

HUNTER, Timothy N., et. al. The role of particles in stabilising foams and emulsions. En: Advances in Colloid and Interface Science. Marzo 2008, vol. 137, p. 57-81.

IBARZ, Albert, y BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V. Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa. 2005.

LARSON-SMITH, Kjersta y POZZO, Danilo C. Pickering Emulsions Stabilized by Nanoparticle Surfactants. En: Langmuir. Julio 2012, vol. 28, p. 11725-11732.

LENNTECH. Conductividad del agua. [En línea]. 2017. (Recuperado el 19 de Julio 2017). Disponible en <http://www.lennotech.es/aplicaciones/ultrapura/conductividad/conductividad-agua.htm>

LIBRETEXTS. Infrared Spectroscopy Absorption Table. [En línea]. 2014. Chemistry LibreTexts. (Recuperado el 10 marzo 2017). Disponible en https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table

LUBLEARN. Monitoreo de condición del lubricante por medio de la conductividad eléctrica. [En línea]. 2015. (Recuperado el 19 de julio 2017). Disponible en <http://noria.mx/lublearn/monitoreo-de-condicion-del-lubricante-por-medio-de-la-conductividad-electrica/>

MAINDARKAR, Shashank N., HOOGLAND, Hans, y HENSON, Michael A. Predicting the combined effects of oil and surfactant concentrations on the drop size distributions of homogenized emulsions. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Febrero 2015, vol. 467, p. 18-30.

MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, María. 2014. Formación y caracterización de emulsiones altamente concentradas de betún en agua. Tesis del programa de doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de Barcelona. 2014.

MASALOVA, Irina, y MALKIN, Alexander Ya. The engineering rheology of liquid explosives as highly concentrated emulsions. En: Chemical Engineering Research and Design. Febrero 2013, vol. 91, p.204-210.

MERCADO ORTEGA, Mirna Luz. Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimientos para madera. Trabajo final para optar al título de Magister en Ingeniería Química. Bogotá. Universidad Nacional. 2015.

NARENDRA, Kumar; TUSHAR, Gaur, y AJAY, Mandal. Characterization of SPN Pickering emulsions for application in enhanced oil recovery. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Octubre 2017, vol. 54, p.304-315.

OBSERVATORIO PETROLERO SUR. Colombia: los pesados amplían la frontera extractiva. [En línea]. 2017. (Recuperado el 27 de Julio 2017). Disponible en <http://www.opsur.org.ar/blog/2016/10/26/colombia-los-pesados-amplian-la-frontera-extractiva/>

ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N. y YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. En: Journal of Colloid and Interface Science. Noviembre 2010, vol. 351, p. 542-555.

PARK, Sung Kyoo; KIM, Ki Do. y KIM, Hee Taik. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Febrero 2002, vol. 197, p. 7-17.

PEÑUELA MUÑOZ, Johan Humberto. 2017. Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. [En línea]. 2017. (Recuperado el 10 junio 2017). Disponible en <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>

PRADHAN, S.; XU, L. y CHEN, S. Janus Nanoparticles by Interfacial Engineering. En: Advanced Functional Materials. Agosto 2007, vol. 17, p. 2385-2392.

RAO, A. V., KALESH, R. R. y PAJONK, G. M. 2003. Hydrophobicity and Physical Properties of TEOS Based Silica Aerogels Using Phenyltriethoxysilane as a Synthesis Component. En: Journal of Materials Science. Noviembre 2003, vol. 38, p. 4407–4413.

RAWLE, Alan. s.f. Principios básicos del análisis del tamaño de partículas. [En línea]. (Recuperado el 17 junio 2017). Disponible en <http://www.iesmat.com/iesmat/upload/file/Malvern/Productos-MAL/DIF-Principios%20basicos%20Analisis%20Tam.%20Particula.pdf>

RONDÓN, Miguel, et al. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. En: Energy & Fuels. Mayo 2006. vol. 20, p. 1600-1604.

SALAGER, Jean-Louis. s. f. Emulsiones propiedades y formulación. Laboratorio FIRP. [En línea]. (Recuperado el 25 abril 2017). Disponible en <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747B.pdf>

SMITHS DETECTION. Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier. [En línea]. 2017. (Recuperado el 18 de junio 2017). Disponible en https://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=280:fourier-transform-infrared-spectroscopy&Itemid=1533&lang=es.

TABORDA, Esteban A., et. al. 2016. Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions. En: Fuel. 2016, vol. 184, p. 222-232.

TADROS F. Rheology of Dispersions: Principles and Applications. John Wiley & Sons. 2011.

TALENS OLIANG, Pau. Caracterización del comportamiento reológico de un alimento fluido pseudoplástico. Universidad Politécnica de Valencia. 2016.

TARRAGO RODRÍGUEZ, Héctor Luis; ANGULO PALMA, Hugo Javier, y FALCÓN HERNÁNDEZ, José. 2015. Comportamiento reológico de las emulsiones empleando productos de la pirolisis. En: Tecnología Química. 2015, vol. 35, p.343-353.

TSABET, Èmir, y FRADETTE, Louis. Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions. Chemical Engineering Research and Design. 2015, vol. 97, p. 9-17.

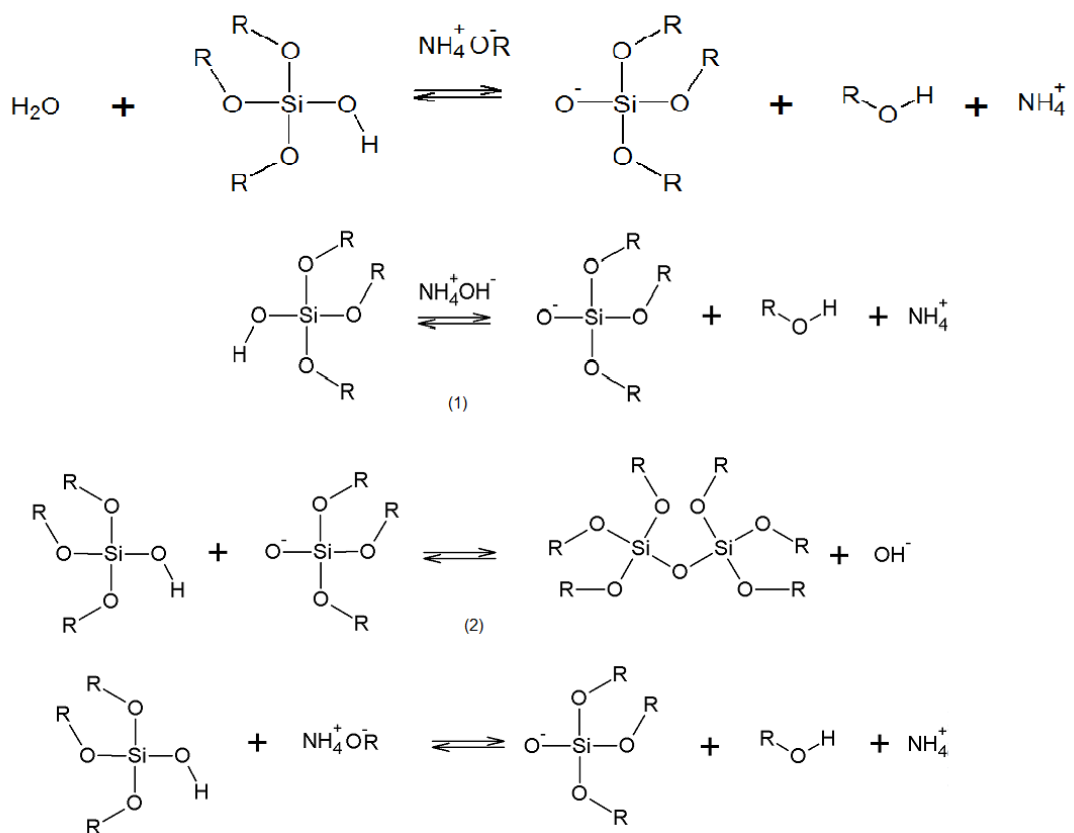
WIKIPEDIA. Emulsión. [En línea] 2017. (Recuperado en 14 junio 2017). Disponible en <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Emulsi%C3%B3n&oldid=99690688>.

ANEXOS

ANEXO A: SOL-GEL POLIMERIZACIÓN DEL TETRAETILORTOSILICATO

El método Sol-Gel involucra dos reacciones la primera es la hidrólisis (1) la cual se presenta cuando el agua y el TEOS son mezclados en un solvente mutuo, generalmente se usa el etanol como solvente, el producto intermedio obtenido es el ácido silícico, el cual es el reactivo de la condensación (2) donde se necesitan dos moléculas de ácido silícico para formar las nanopartículas de sílice, la reacción es acelerada con un catalizador básico (amoníaco); en la figura A1 se ilustra el mecanismo. [39]

Figura A1. Mecanismo de hidrólisis y condensación del TEOS



ANEXO B: PROTOCOLO PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE, JANUS Y EL PROCESO DE EMULSIFICACIÓN

Figura B1. Síntesis de nanopartículas de sílice

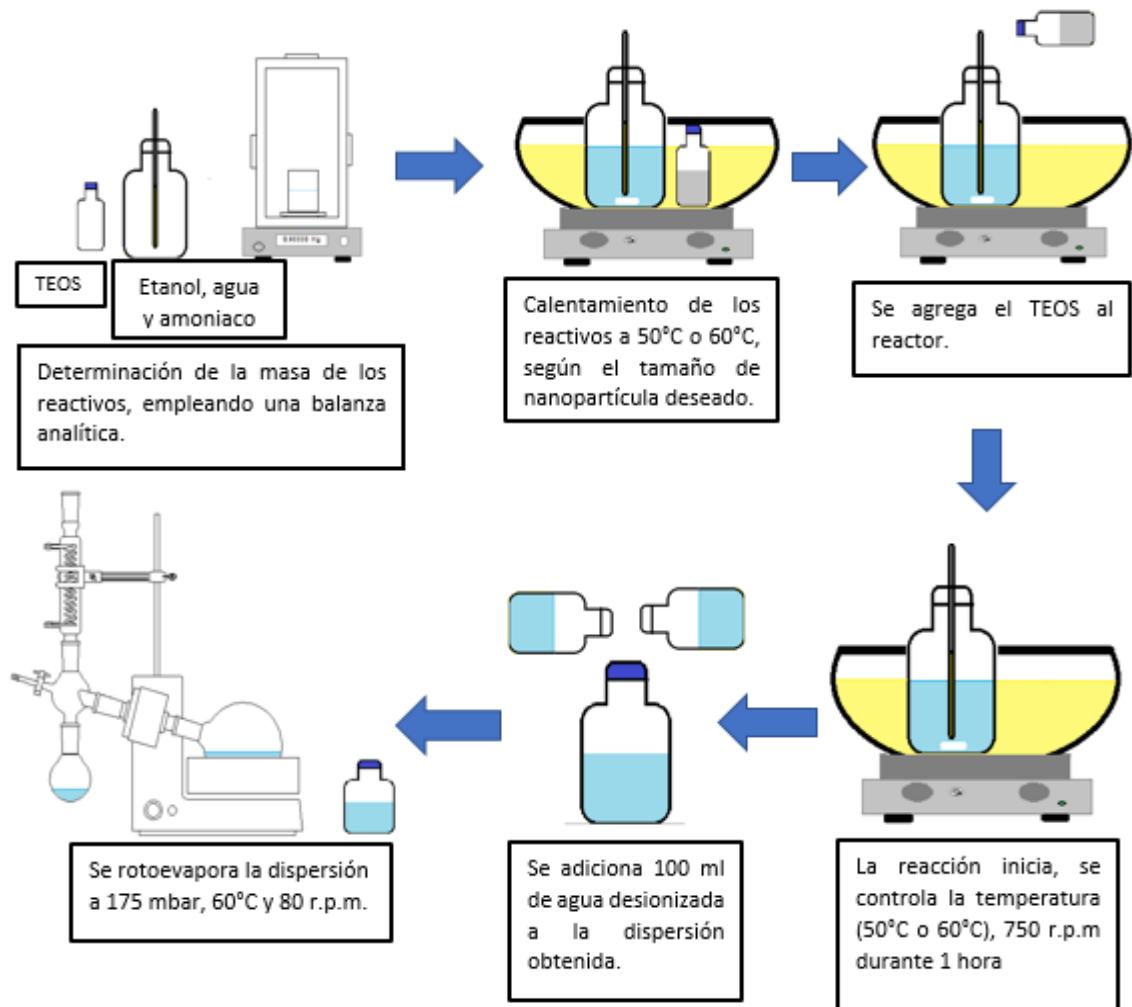


Figura B2. Síntesis de nanopartículas Janus

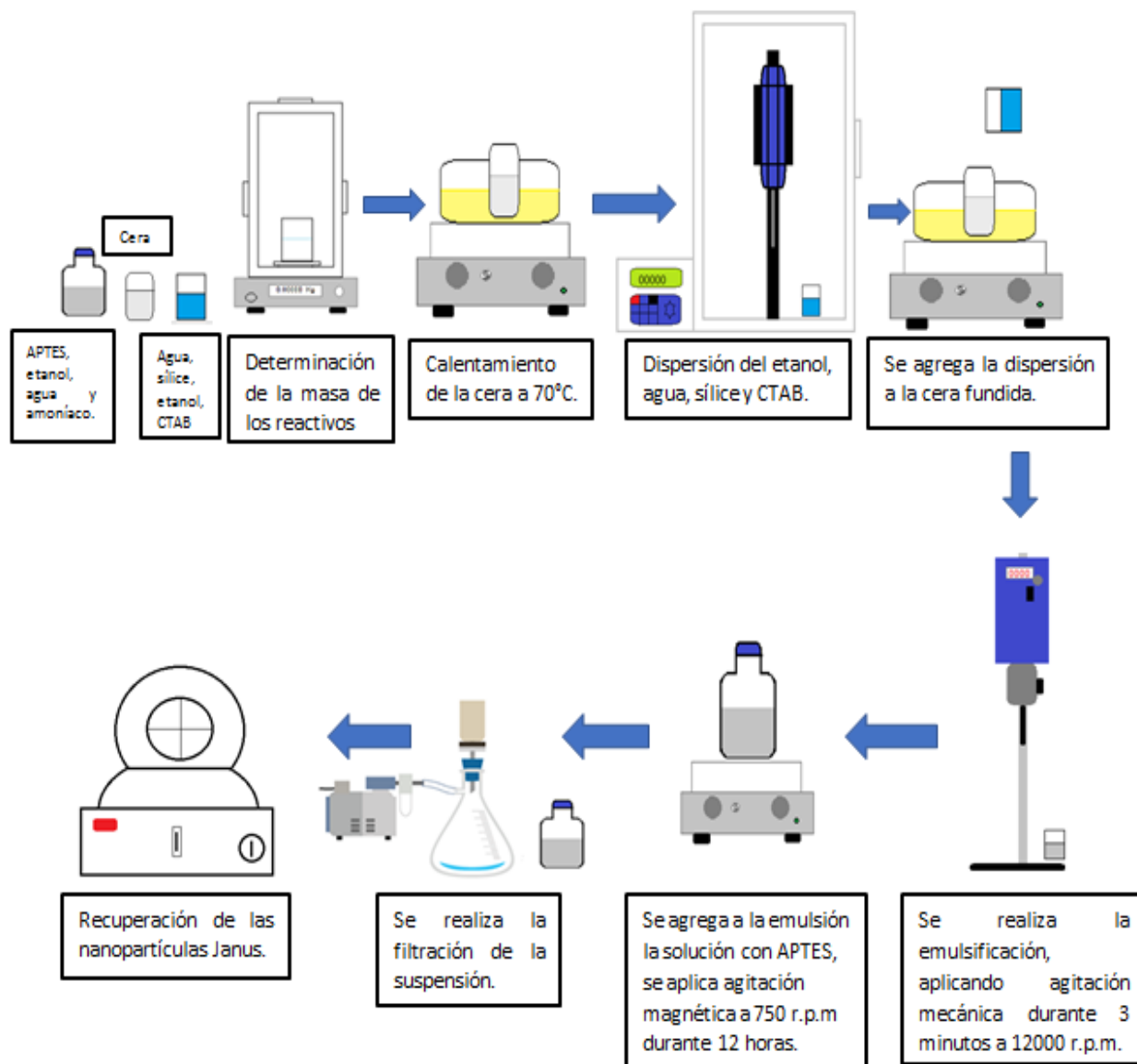
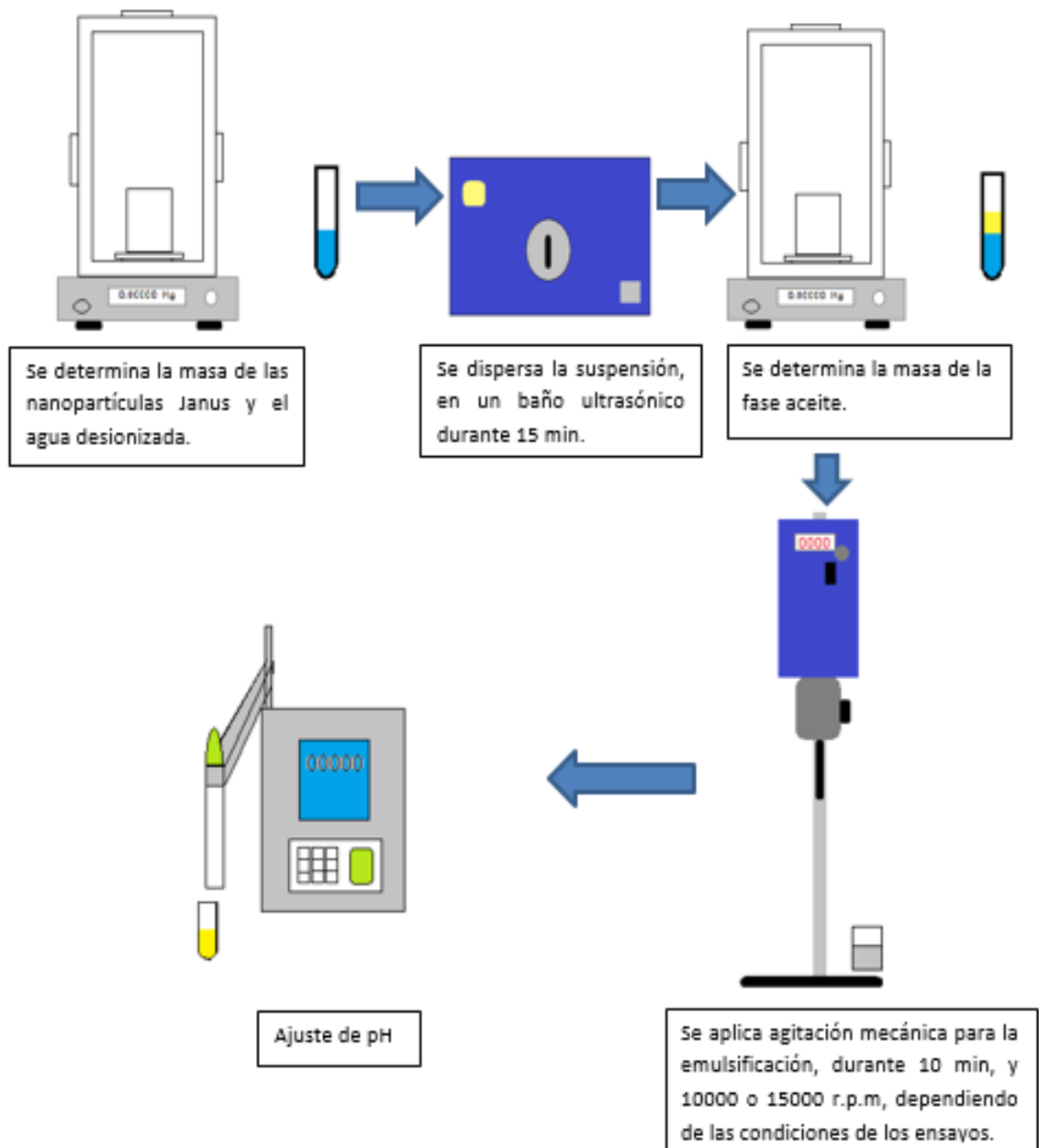


Figura B3. Proceso de emulsificación



ANEXO C: DISEÑO EXPERIMENTAL

Energía de emulsificación

Se determinó a partir de la ecuación 3 [40] .

$$\varepsilon = \frac{\rho(2\pi DN)^3}{4a} \quad (3)$$

Donde:

ρ = densidad del fluido; D = diámetro del rotor; N = velocidad de rotación; a = espacio entre el rotor y el estator. Las densidades de las sustancias son: gasóleo: 1.078 g/ml, escualano: 0.8929 g/ml y agua: 1 g/ml

Para la energía de emulsificación del nivel b1, se decidió trabajar con N=10000 r.p.m durante 10 min, por lo tanto, la energía para las emulsiones de gasóleo es 4.8 GW/m³ y para el escualano es 4.0 GW /m³.

Para la energía de emulsificación del nivel b2, se decidió trabajar con N=15000 r.p.m durante 10 min, la energía para las emulsiones de gasóleo es 16 GW/m³ y para el escualano 13 GW/m³

Tabla C1. Orden de ejecución del diseño experimental

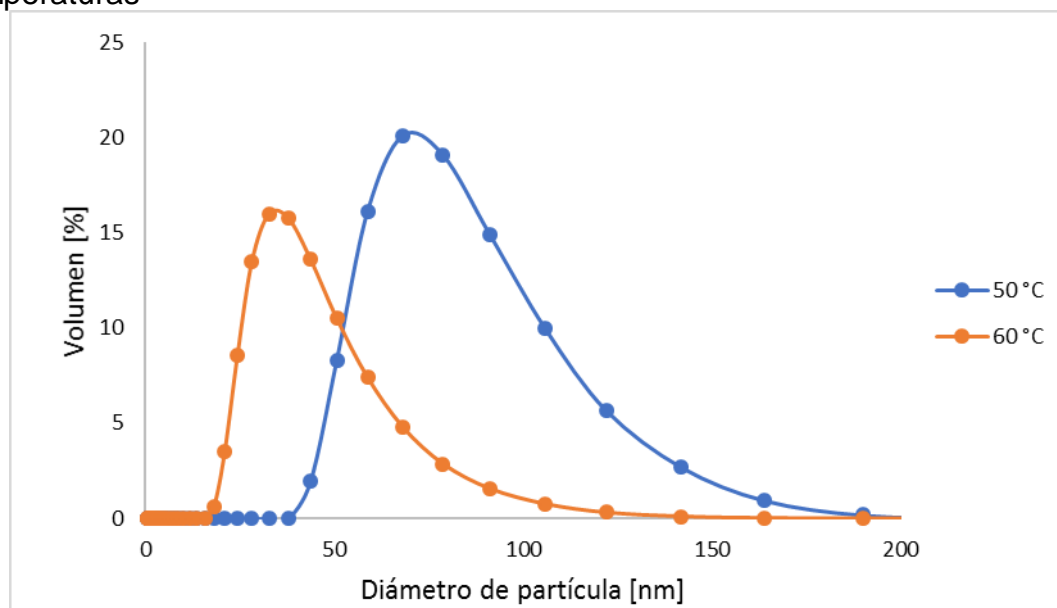
# Ensayo	Escualano	Gasóleo
1	y2112	y2122
2	y2211	y2211
3	y2122	y1221
4	y2212	y2222
5	y1122	y2111
6	y1222	y1112
7	y2222	y1122
8	y1112	y1222
9	y1212	y1211
10	y1211	y2221
11	y2121	y1111
12	y1221	y1212
13	y1121	y1121
14	y2111	y2121
15	y2221	y2211
16	y1111	y2112

ANEXO D: CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

El DLS se emplea para la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades, se analiza las fluctuaciones de la intensidad obteniéndose la velocidad del movimiento Browniano, y por lo tanto el tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein. [26]

En la figura D1 se muestra la distribución de tamaño de las nanopartículas de sílice; la temperatura de la reacción influye drásticamente en el tamaño de nanopartícula, a 50°C se obtuvo un tamaño de 88 nm y a 60°C un tamaño de 52 nm.

Figura D1. Distribuciones de tamaño de partícula de SiO₂ sintetizada a diferentes temperaturas



Comparación del espectro FTIR del TEOS y las nanopartículas de sílice

En la figura D2 y D3 se observa el espectro obtenido para el TEOS y la sílice de 52 y 88 nm, se evidencian picos en los rangos de 3000-2800, 1464-1375 cm⁻¹ (Tabla D1) del TEOS, las cuales corresponden a vibraciones de los grupos metilos

y metilenos, los picos en el rango 3000-3600, 1600 cm^{-1} en el espectro de la sílice se atribuye a las vibraciones de los silanoles superficiales y el agua absorbida durante el proceso de síntesis, estos picos son característicos de la sílice.

Figura D2. ATR-FITR de las nanopartículas de sílice de 52 nm y TEOS

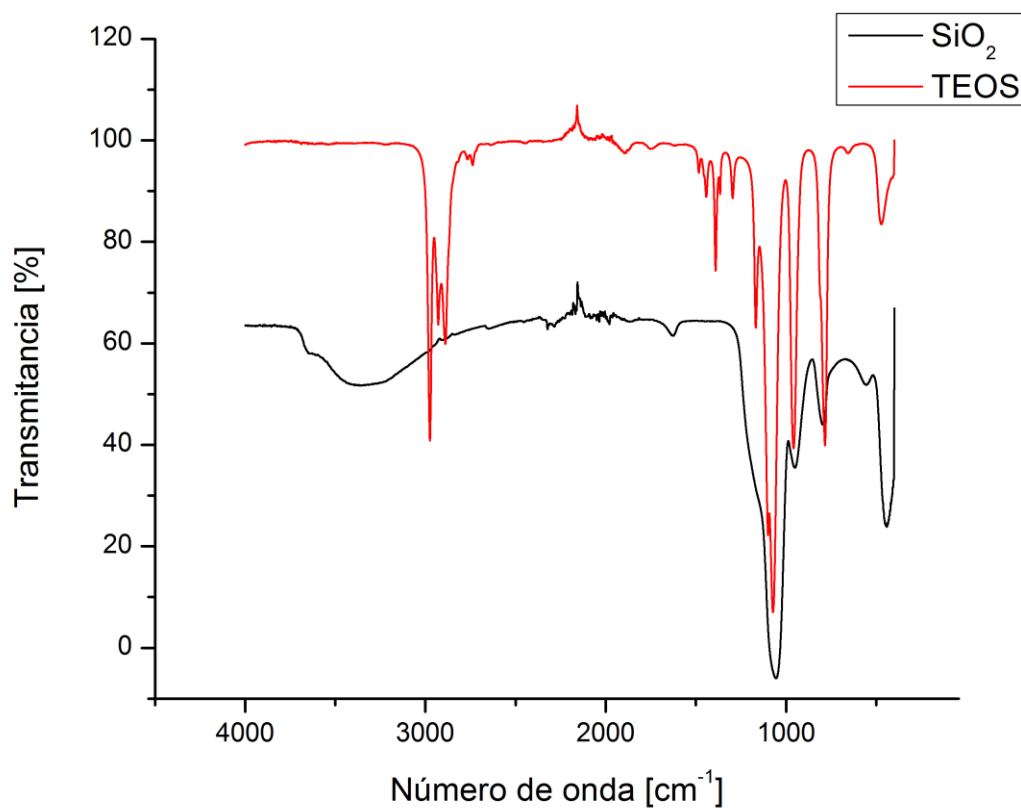
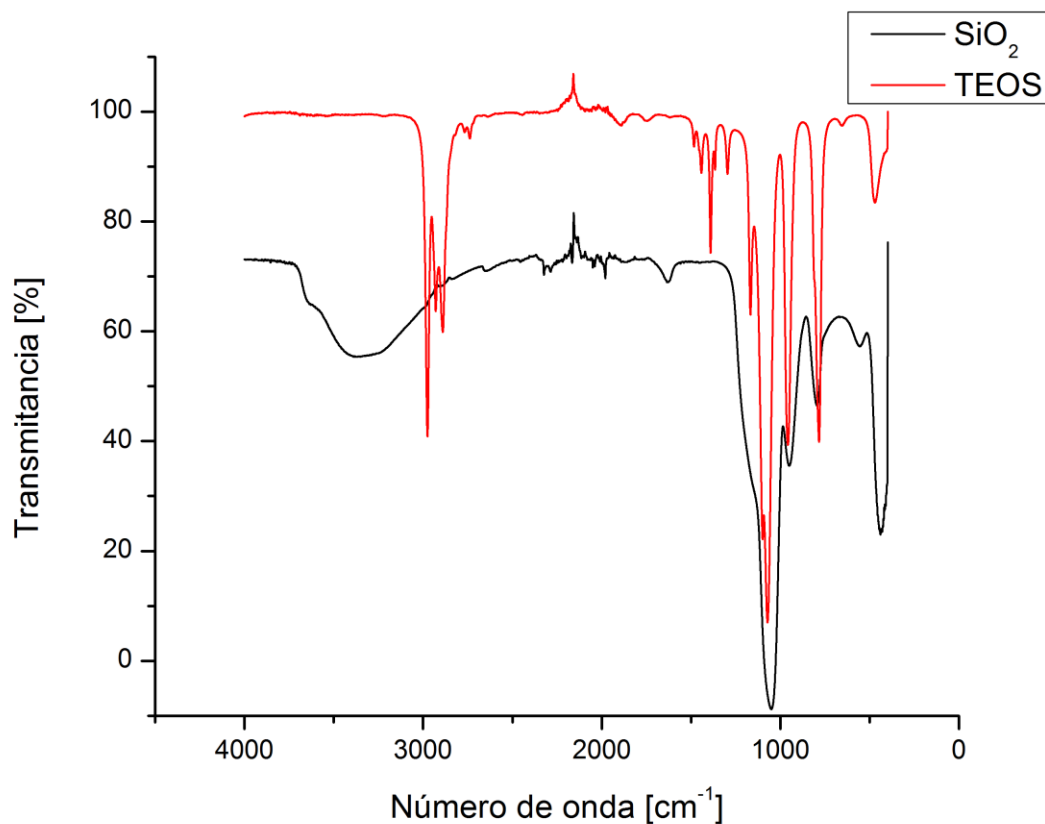


Tabla D1. Longitud de onda de grupos funcionales

Grupos funcionales	Longitud de onda [cm^{-1}]
O-Si-O Vibración de balanceo	460
O-Si-O Vibración de flexión	800
Si-OH Vibración de silanoles	950
O-Si-O Estiramiento	1070
CH ₂ -CH ₃ Flexión	1465-1375
H-O-H Deformaciones angulares	1650-1610
CH ₂ -CH ₃	3000-2800
NH-NH ₂	3400-3250
Si-OH Vibración de silanoles y agua absorbida	3600-3000

Fuente: [28] [27] [23]

Figura D3. ATR-FITR de las nanopartículas de sílice de 88 nm y TEOS



ANEXO E: CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS JANUS

El APTES tiene en su estructura cadenas carbonadas las cuales se manifiestan en el espectro (figura E1 y E2) con las vibraciones de sus enlaces en los rangos 3000-2800, 1465-1375 cm^{-1} , estos aparecen en el espectro de las nanopartículas Janus, lo cual indica la funcionalización de la sílice.

Figura E1. ATR-FITR de las nanopartículas de sílice de 52 nm, Janus y APTES

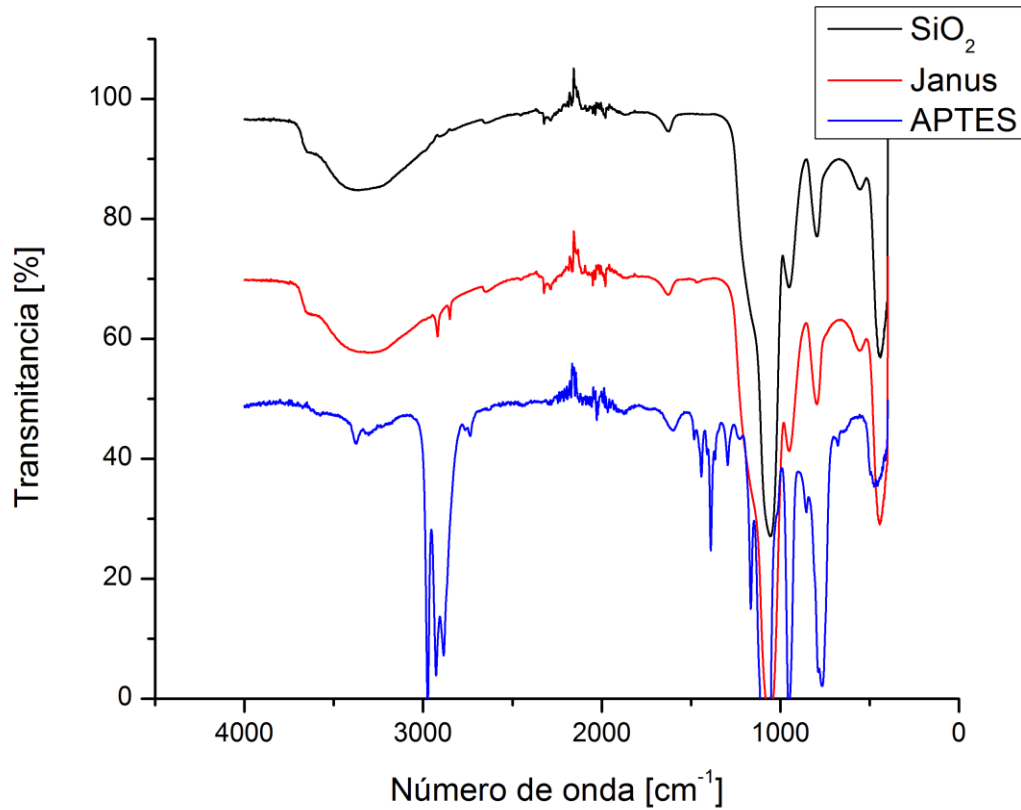
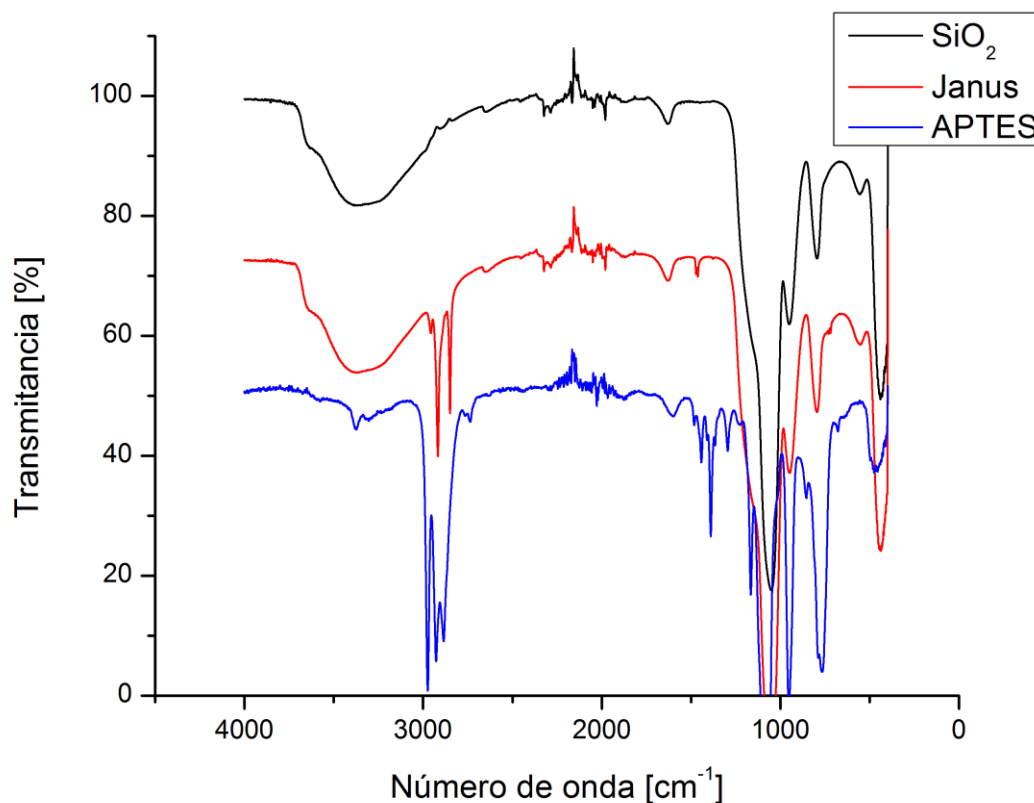


Figura E2. ATR-FITR de las nanopartículas de sílice de 88 nm, Janus y APTES



Análisis térmico

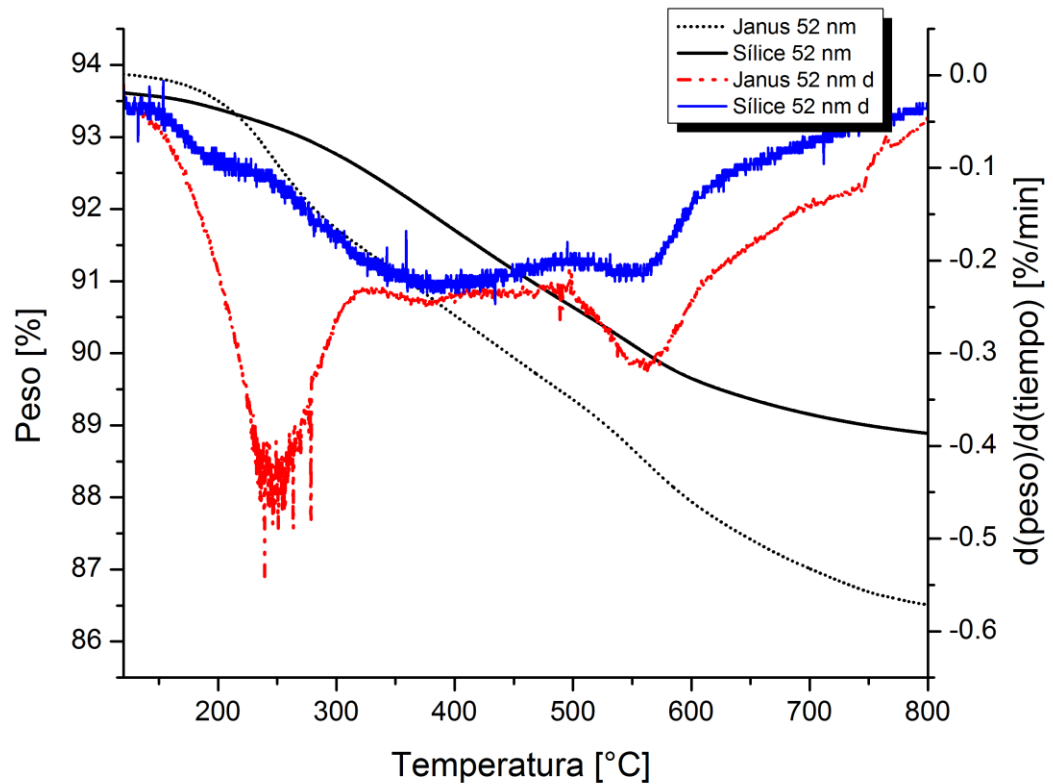
La figura E3 y E4 muestra el termograma de las nanopartículas de sílice de 52 y 88 nm, de las nanopartículas Janus con sus respectivas derivadas, para observar las especies químicas ligadas al material.

La pérdida de peso de la sílice de 52 nm en el rango de 120-800 °C fue de 4.72%, y de las nanopartículas Janus fue de 7.45%, esta diferencia se atribuye al APTES que se ha anclado a la superficie de la sílice; para las nanopartículas de 88 nm la diferencia aumentó un 2.789%, lo que indica una mayor presencia del agente funcionalizador.

En el rango de 200-300 °C aproximadamente aparece el primer pico de la curva de la derivada de las nanopartículas Janus, es el pico más grande, presentándose la mayor pérdida de peso de la muestra atribuida al APTES presente en la

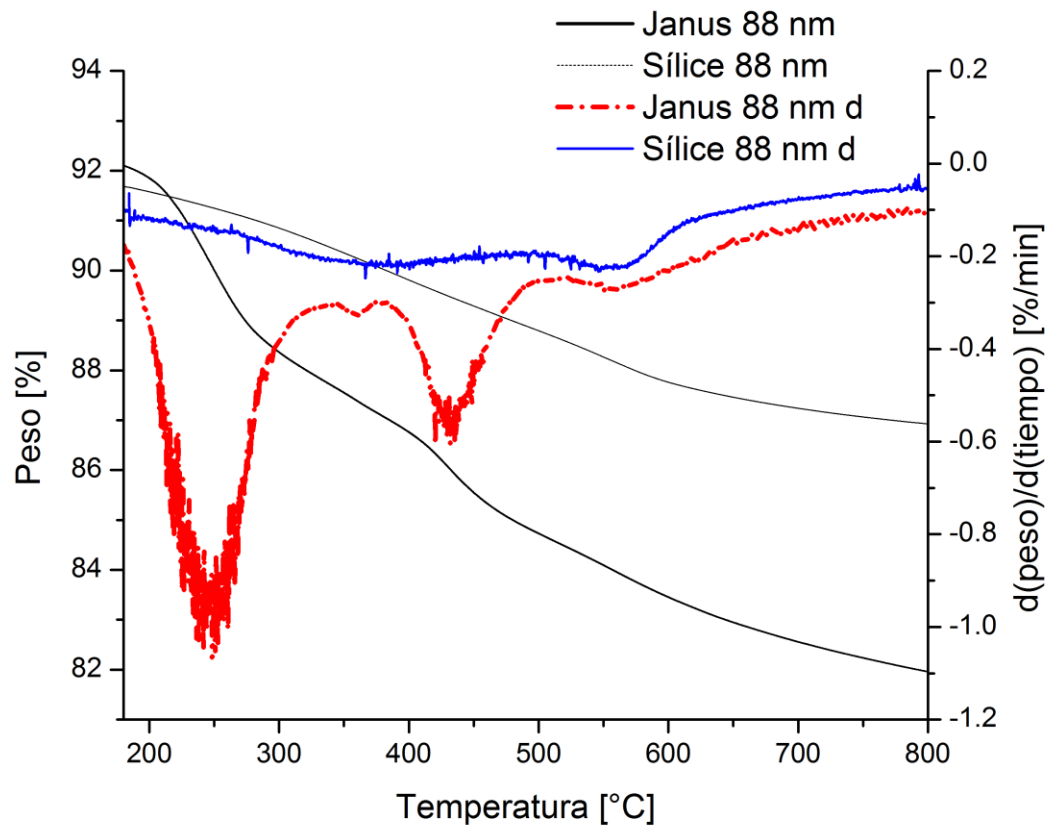
superficie de la sílice. Las nanopartículas Janus de 88 nm presentan el pico más pronunciado que las de 52 nm, lo cual concuerda con la diferencia en la pérdida de peso.

Figura E3. TGA de las nanopartículas de sílice de 52 nm y las Janus con sus respectivas derivadas



Eje X: Temperatura [°C], **Eje Y:** (*Eje primario*): Pérdida de peso [%]; (*Eje secundario*): derivada del peso con respecto al tiempo [(%)/ (min)]

Figura E4. TGA de las nanopartículas de sílice de 88 nm y las Janus con sus respectivas derivadas

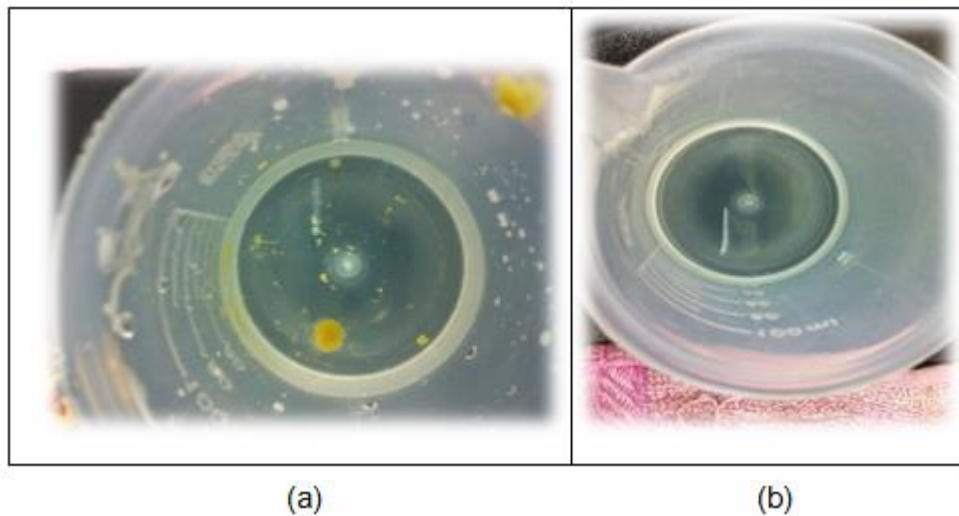


Eje X: Temperatura [°C], **Eje Y:** (*Eje primario*): Pérdida de peso [%]; (*Eje secundario*): derivada del peso con respecto al tiempo [(%)/ (min)]

ANEXO F: NATURALEZA DE LAS EMULSIONES

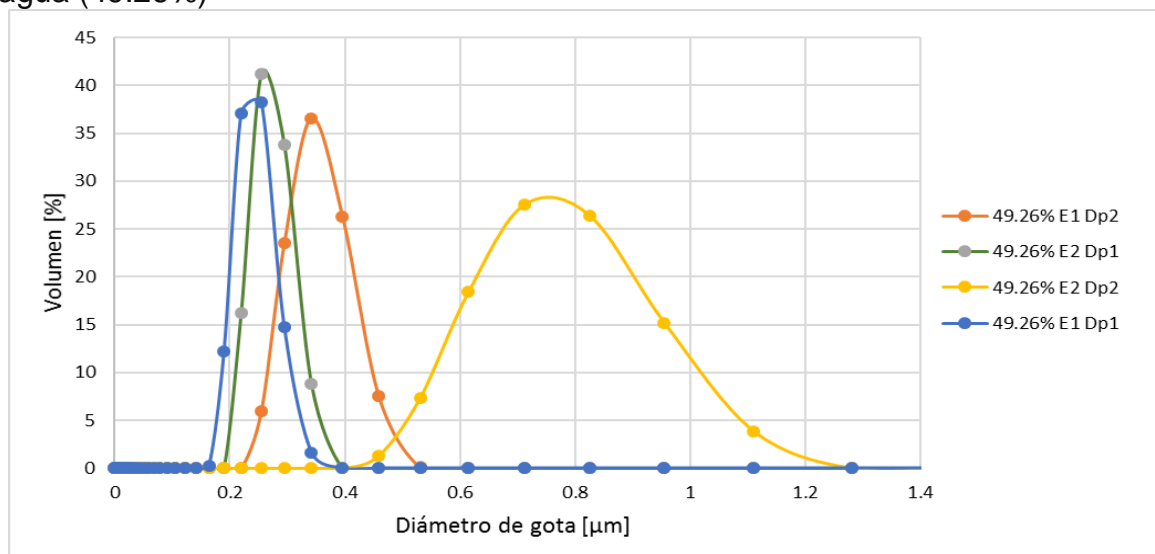
Los resultados de las pruebas de gota realizadas para las emulsiones escualano-agua y gasóleo de vacío-agua se presentan en la Figura F1. Se observó que la emulsión gasóleo-agua (a) las gotas de la emulsión quedaron suspendidas en el agua. Se infirió entonces que la fase dispersa de la emulsión es el agua y la fase continua el gasóleo; emulsión W/O. El caso contrario se presentó con las emulsiones escualano-agua (b); las gotas de emulsión se diluyeron en el agua. Por tanto, aquí la fase continua fue el agua y por ello, logra disolverse en el agua. Esta emulsión es en consecuencia del tipo O/W.

Figura F11. Prueba de gota emulsiones: (a) Gasóleo-agua (b) Escualano-agua



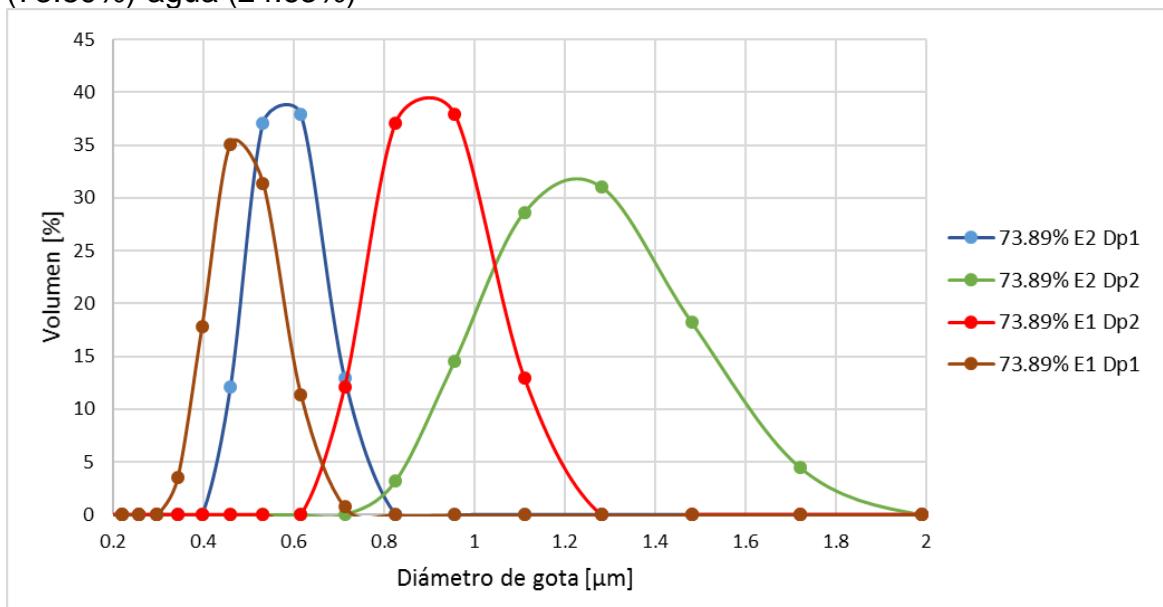
ANEXO G: DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE GOTA

Figura G1. Distribución de tamaño de gota de emulsiones escualano (49.26%)-agua (49.26%)



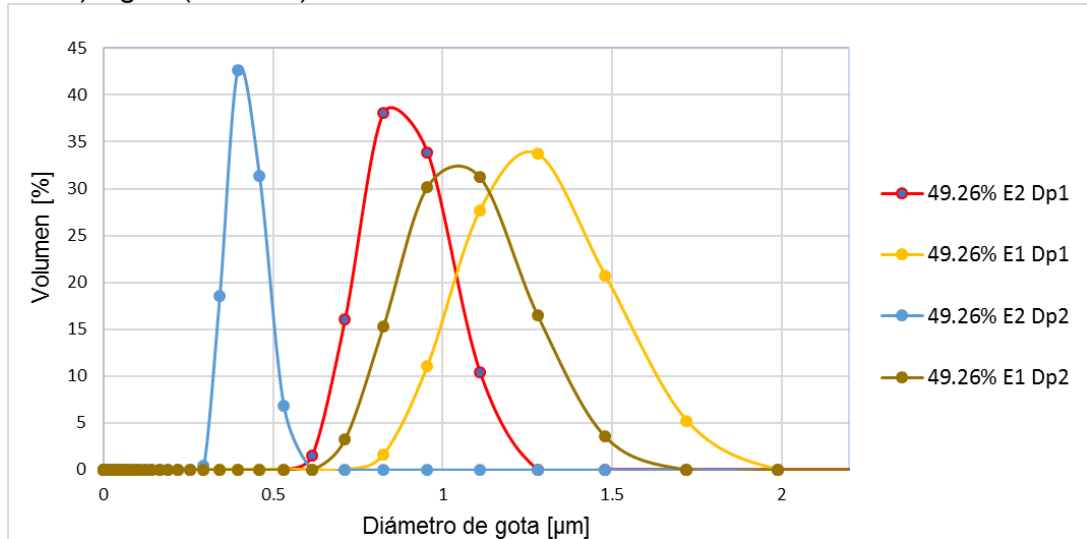
E1: 4 GW/m³, E2: 13 GW/m³; Dp1: 52 nm, Dp2:88 nm.

Figura G2. Distribuciones de tamaño de gota para emulsiones de escualano (73.89%)-agua (24.63%)



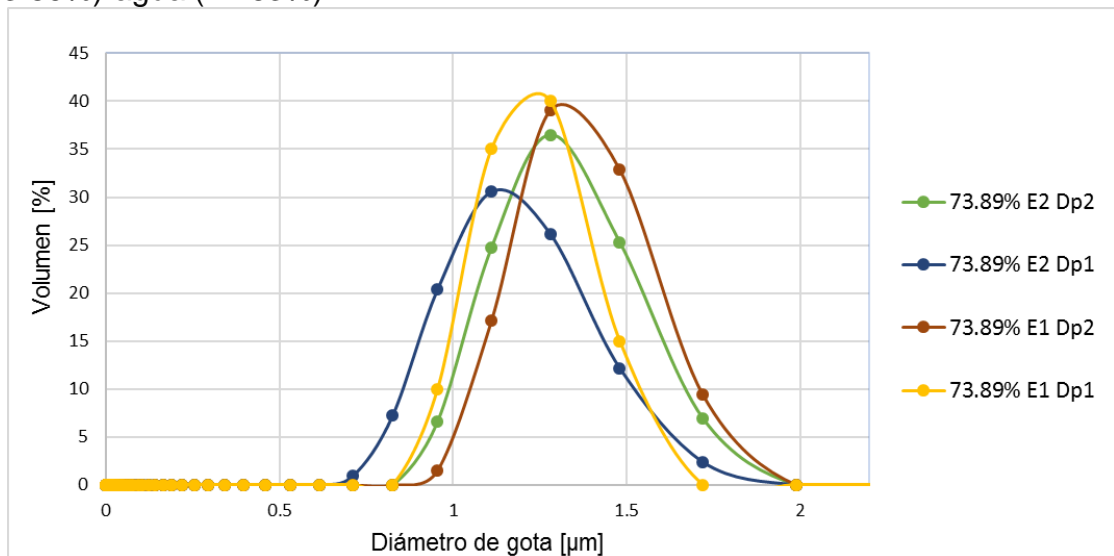
E1: 4 GW/m³, E2: 13 GW/m³; Dp1: 52 nm, Dp2:88 nm.

Figura G3. Distribuciones de tamaño de gota para emulsiones de gasóleo (49.26%)-agua (49.26%)



E1: 4,8 GW/m³, E2: 16 GW/m³; Dp1: 52 nm, Dp2:88 nm.

Figura G4. Distribuciones de tamaño de gota para emulsiones de gasóleo (73.89%)-agua (24.63%)



E1: 4,8 GW/m³, E2: 16 GW/m³; Dp1: 52 nm, Dp2:88

ANEXO H: DATOS EXPERIMENTALES

Tabla H1. Datos obtenidos del tamaño de gota de las emulsiones de escualano – agua.

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	641	503	736	1013
	481	448	653	920
a2	603	796	552	1092
	499	577	461	1589

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4 GW/m³, b2: 13 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm.

Tabla H2. Datos obtenidos del cálculo de la polidispersión de las emulsiones de escualano-agua

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	0.860	0.580	0.910	0.800
	0.650	0.720	0.840	0.670
a2	0.540	0.530	0.420	0.570
	0.710	0.460	0.620	0.630

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4 GW/m³, b2: 13 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm.

Tabla H3. Datos obtenidos del índice de consistencia (k) de las emulsiones de escualano-agua

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	0.833	2.791	1.244	2.507
	0.251	2.468	1.113	1.591
a2	16.758	25.935	10.155	10.156
	24.305	37.714	21.962	14.435

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4 GW/m³, b2: 13 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm

Tabla H4. Datos obtenidos del índice de flujo (n) de las emulsiones escualano-agua

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	0.251	0.209	0.294	0.271
	0.307	0.217	0.324	0.285
a2	0.176	0.135	0.117	0.118
	0.171	0.110	0.146	0.101

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4 GW/m³, b2: 13 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm.

Tabla H5. Datos obtenidos del tamaño de gota de las emulsiones gasóleo-agua

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	1437	959	423	388
	1284	757	555	414
a2	398	412	1150	462
	420	494	1231	326

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4,8 GW/m³, b2: 16 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm.

Tabla H6. Datos obtenidos del cálculo de la polidispersión de las emulsiones de gasóleo-agua

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	0.440	0.430	0.390	0.400
	0.500	0.470	0.430	0.430
a2	0.480	0.420	0.560	0.570
	0.460	0.440	0.680	0.710

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4,8 GW/m³, b2: 16 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88

Tabla H7. Datos obtenidos del índice de consistencia (k) de las emulsiones de gasóleo-agua

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	5.419	3.035	3.860	3.637
	2.671	3.377	5.676	6.092
a2	6.377	5.810	4.032	4.589
	8.427	6.219	4.880	6.902

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4,8 GW/m³, b2: 16 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm.

Tabla H8. Datos obtenidos del índice de flujo (n) para las emulsiones gasóleo-agua

	c1		c2	
	b1	b2	b1	b2
a1	0.410	0.526	0.352	0.353
	0.446	0.536	0.731	0.319
a2	0.938	0.892	0.915	0.913
	0.797	0.867	0.915	0.794

a1: 49,26%, a2: 24,63%; b1: 4,8 GW/m³, b2: 16 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm.

ANEXO I: DIAGRAMAS DE CAJAS Y BIGOTES

Figura I1. Diagramas de caja y bigote para el tamaño de gota de las emulsiones escualano-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación.

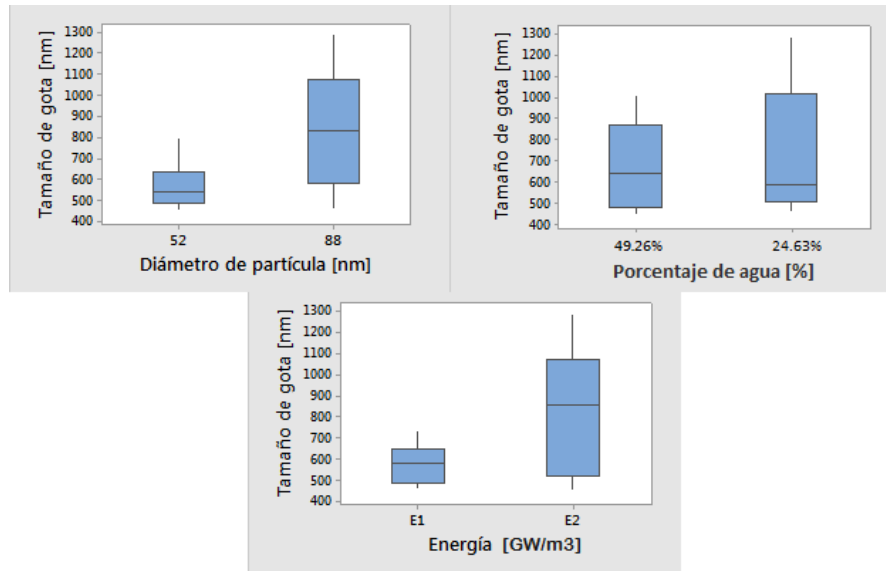


Figura I2. Diagramas de caja y bigote para la polidispersión de las emulsiones escualano-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación.

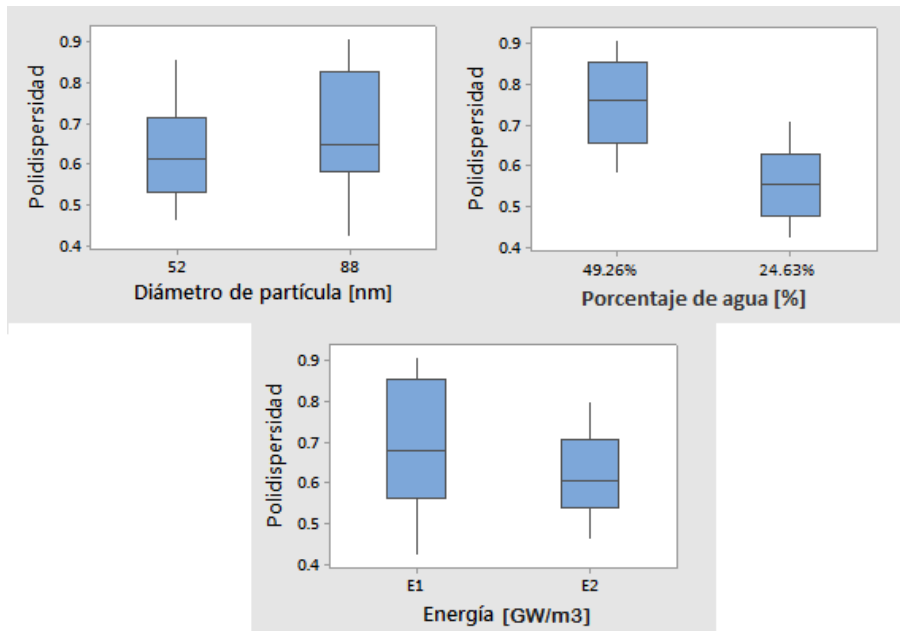


Figura I3. Diagramas de caja y bigote para el índice de consistencia de las emulsiones escualano-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación

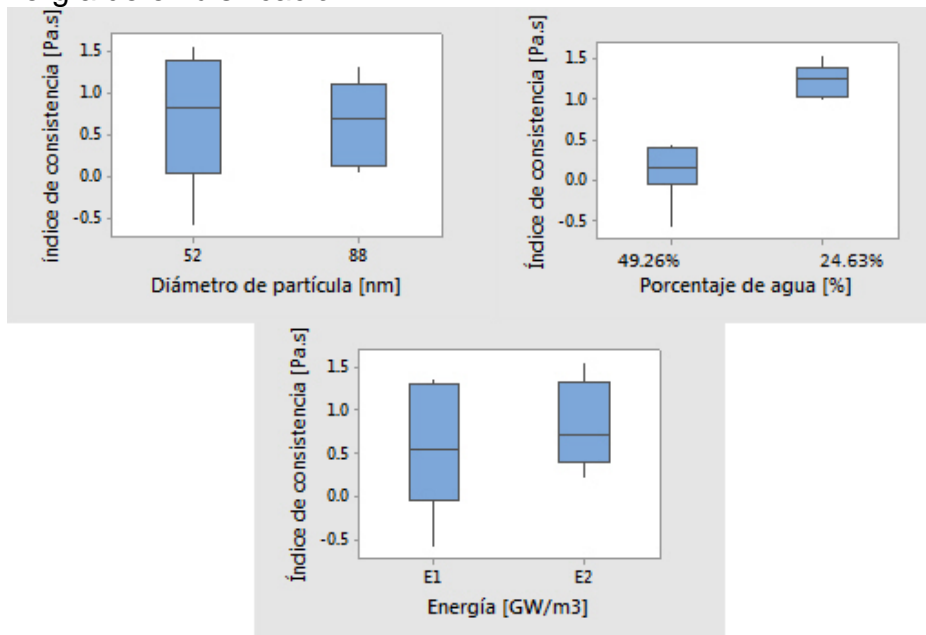


Figura I4. Diagramas de caja y bigote para el índice de flujo de las emulsiones escualano-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación

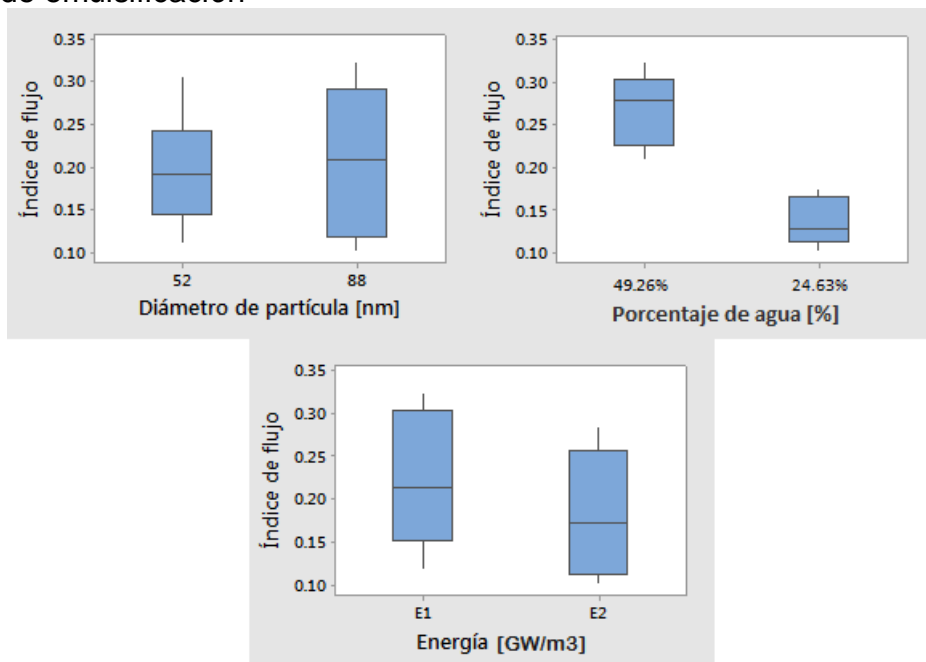


Figura 15. Diagramas de caja y bigote para el tamaño de gota de las emulsiones gasóleo-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación

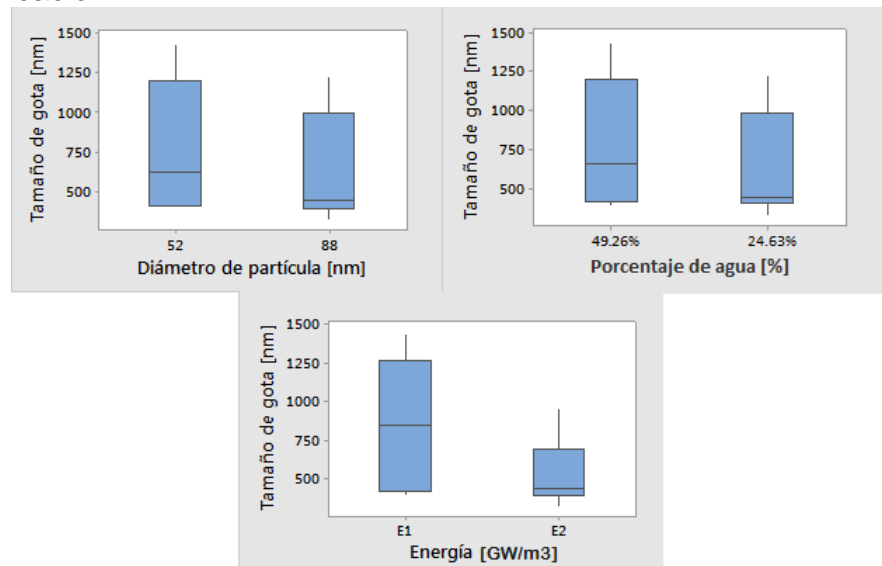


Figura 16. Diagramas de caja y bigote de la polidispersión de las emulsiones gasóleo-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación

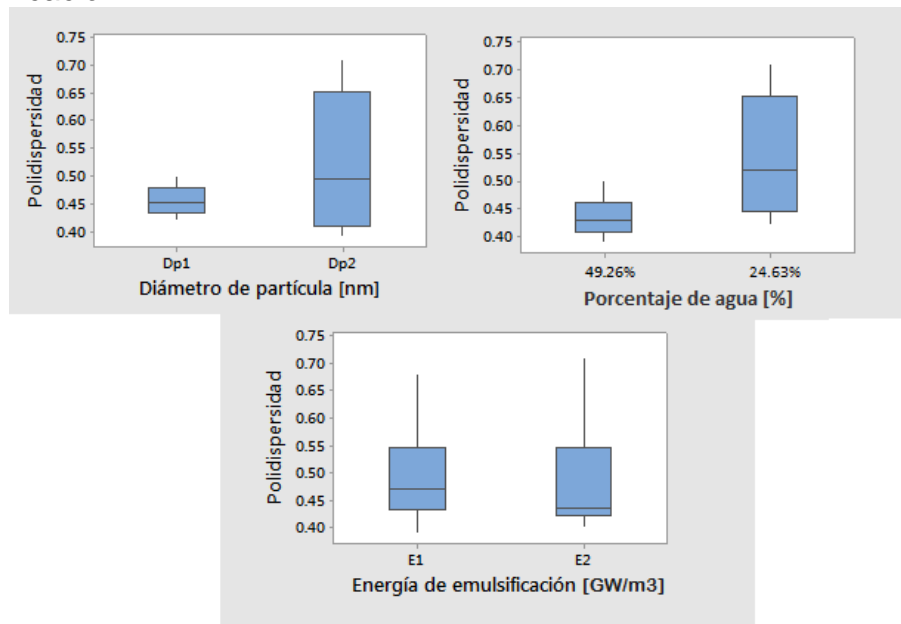


Figura 17. Diagramas de caja y bigote para el índice de consistencia de las emulsiones gasóleo-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación

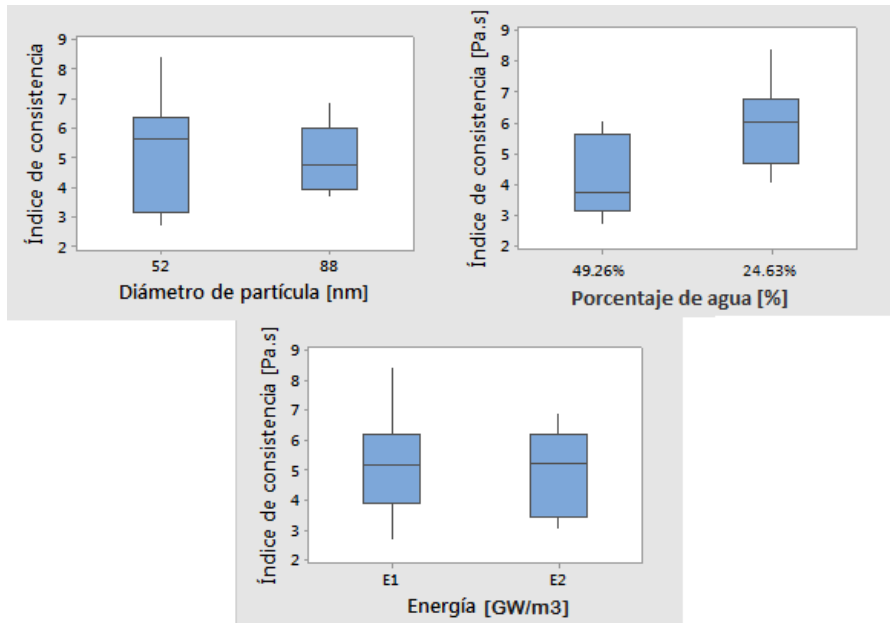
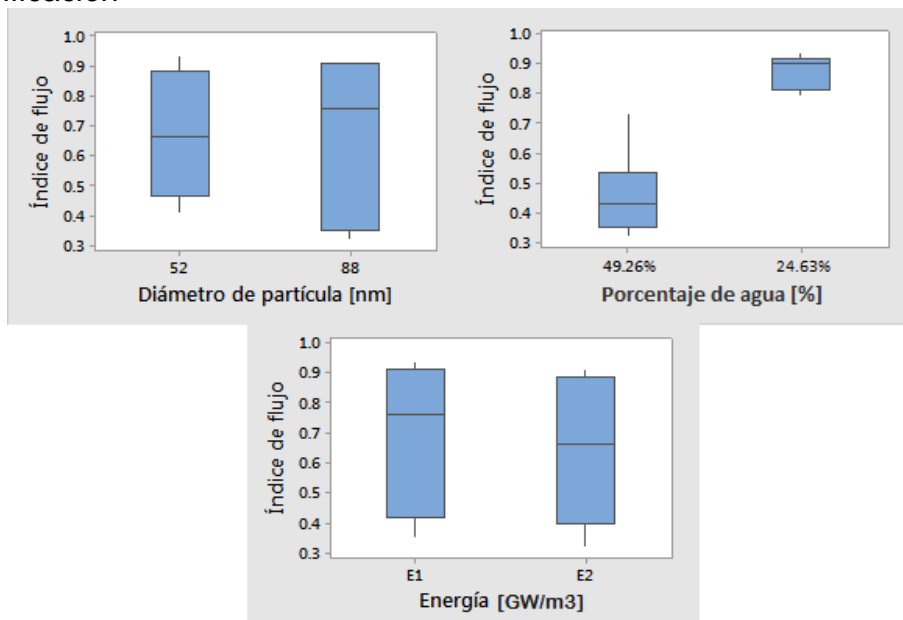


Figura 18. Diagramas de caja y bigote del índice de flujo de las emulsiones gasóleo-agua en función de: diámetro de partícula, porcentaje de agua y energía de emulsificación



ANEXO J: ANÁLISIS DE VARIANZA

Tabla J1. Análisis de varianza del tamaño de gota de las emulsiones de escualano-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	37442,25	1	37442,25	1,672	2,32E-01	No
B	334084,00	1	334084,00	14,922	4,79E-03	Si
C	380689,00	1	380689,00	17,003	3,33E-03	Si
AB	153272,25	1	153272,25	6,846	3,08E-02	Si
BC	278784,00	1	278784,00	12,452	7,75E-03	Si
AC	56,25	1	56,25	0,003	9,61E-01	No
ABC	29070,25	1	29070,25	1,298	2,87E-01	No
Error	179115,00	8	22389,38			
TOTAL	1392513,00	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

Tabla J2. Análisis de varianza del cálculo de la polidispersión de las emulsiones de escualano-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	1,50E-01	1	1,50E-01	14,75	4,95E-03	Si
B	2,18E-02	1	2,18E-02	2,14	1,82E-01	No
C	1,05E-02	1	1,05E-02	1,03	3,39E-01	No
AB	9,51E-03	1	9,51E-03	0,93	3,62E-01	No
BC	7,66E-03	1	7,66E-03	0,75	4,11E-01	No
AC	1,05E-02	1	1,05E-02	1,03	3,39E-01	No
ABC	1,50E-02	1	1,50E-02	1,47	2,59E-01	No
Error	8,15E-02	8	1,02E-02			
TOTAL	3,07E-01	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

Tabla J3. Análisis de varianza del índice de consistencia (k) de las emulsiones de escualano-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	5,306	1	5,31E+00	168,57 3	1,17E-06	Si
B	0,296	1	2,96E-01	9,397	1,55E-02	Si
C	0,016	1	1,58E-02	0,501	4,99E-01	No
AB	0,198	1	1,98E-01	6,284	3,66E-02	Si
BC	0,164	1	1,64E-01	5,217	5,17E-02	No
AC	0,174	1	1,74E-01	5,534	4,65E-02	Si
ABC	0,015	1	1,54E-02	0,488	5,05E-01	No
Error	0,252	8	5,31E+00			
TOTAL	6,421	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

Tabla J4. Análisis de varianza del índice de flujo (n) de las emulsiones escualano-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	7,35E-02	1	7,35E-02	192,06	7,11E-07	Si
B	7,13E-03	1	7,13E-03	18,62	2,56E-03	Si
C	4,24E-04	1	4,24E-04	1,11	3,23E-01	No
AB	1,38E-04	1	1,38E-04	0,36	5,65E-01	No
BC	1,01E-03	1	1,01E-03	2,65	1,42E-01	No
AC	5,57E-03	1	5,57E-03	14,53	5,15E-03	Si
ABC	6,00E-06	1	6,00E-06	0,02	9,03E-01	No
Error	3,06E-03	8	3,83E-04			
TOTAL	9,09E-02	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

Tabla J5. Análisis de varianza del tamaño de gota de las emulsiones gasóleo-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	109561,00	1	109561,00	15,30	4,47E-03	Si
B	450912,25	1	450912,25	62,97	4,63E-05	Si
C	91809,00	1	91809,00	12,82	7,18E-03	Si
AB	6561,00	1	6561,00	0,92	3,67E-01	No
BC	45369,00	1	45369,00	6,34	3,60E-02	Si
AC	1051650,25	1	1051650,25	146,86	1,99E-06	Si
ABC	393756,25	1	393756,25	54,99	7,51E-05	Si
Error	57289,00	8	7161,13			
TOTAL	2206907,75	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

Tabla J6. Análisis de varianza del cálculo de la polidispersión de las emulsiones de gasóleo-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	4,31E-02	1	4,31E-02	1,62E+01	3,81E-03	Si
B	3,06E-04	1	3,06E-04	1,15E-01	7,43E-01	No
C	1,76E-02	1	1,76E-02	6,61E+00	3,31E-02	Si
AB	6,25E-06	1	6,25E-06	2,35E-03	9,63E-01	No
SBC	1,81E-03	1	1,81E-03	6,80E-01	4,33E-01	No
AC	5,18E-02	1	5,18E-02	1,95E+01	2,24E-03	Si
ABC	3,06E-04	1	3,06E-04	1,15E-01	7,43E-01	No
Error	2,13E-02	8	2,66E-03			
TOTAL	1,36E-01	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

Tabla J7. Análisis de varianza del índice de consistencia (k) de las emulsiones de gasóleo-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	11,34	1	11,34	6,62	3,30E-02	Si
B	0,18	1	0,18	0,10	7,58E-01	No
C	0,17	1	0,17	0,10	7,57E-01	No
AB	0,10	1	0,10	0,06	8,12E-01	No
BC	3,26	1	3,26	1,90	2,05E-01	No
AC	7,83	1	7,83	4,57	6,50E-02	No
ABC	0,76	1	0,76	0,44	5,24E-01	No
Error	13,71	8	1,71			
TOTAL	37,36	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

Tabla J8. Análisis de varianza del índice de flujo (n) para las emulsiones gasóleo-agua

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor-p	Significancia estadística
A	7,05E-01	1	7,05E-01	62,26	4,82E-05	Si
B	5,86E-03	1	5,86E-03	0,52	4,93E-01	No
C	9,11E-04	1	9,11E-04	0,08	7,84E-01	No
AB	7,04E-04	1	7,04E-04	0,06	8,10E-01	No
BC	3,65E-02	1	3,65E-02	3,22	1,10E-01	No
AC	2,63E-03	1	2,63E-03	0,23	6,43E-01	No
ABC	1,38E-02	1	1,38E-02	1,22	3,02E-01	No
Error	9,06E-02	8	1,13E-02			
TOTAL	8,56E-01	15				

A: Porcentaje de agua. B: Energía de emulsificación. C: Diámetro de partícula.

ANEXO K: SUPUESTO DE NORMALIDAD Y VARIANZA CONSTANTE

Figura K1. Supuesto de normalidad y varianza constante para el tamaño de gota de las emulsiones escualano-agua

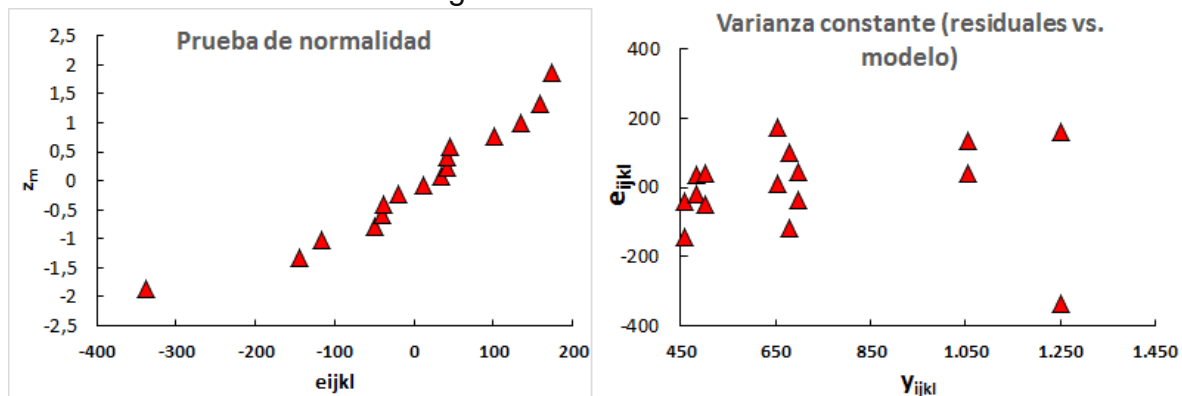


Figura K2. Supuesto de normalidad y varianza constante para la polidispersión de las emulsiones escualano-agua

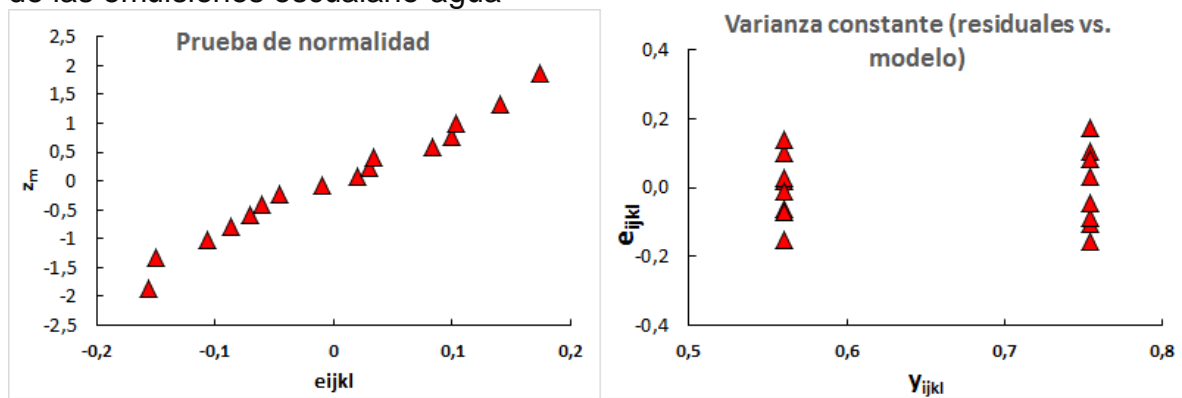


Figura K3. Supuesto de normalidad y varianza constante para el índice de consistencia de las emulsiones escualano-agua

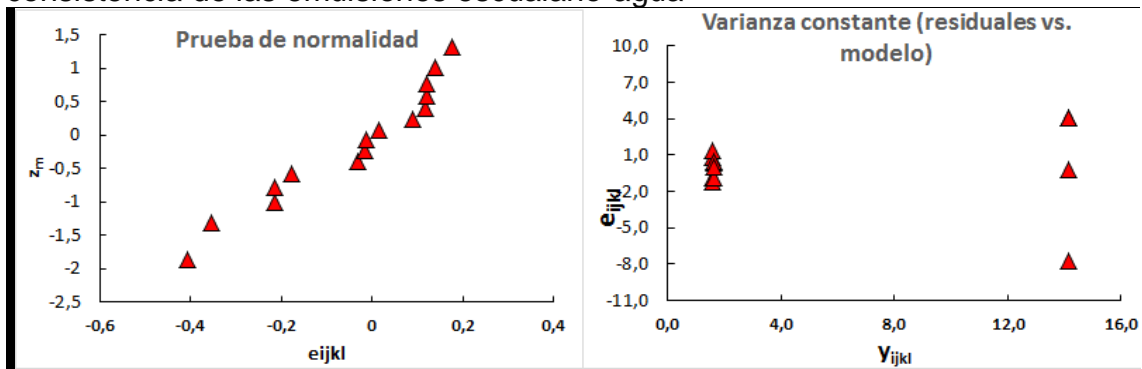


Figura K4. Supuesto de normalidad y varianza constante del índice de flujo de las emulsiones escualano-agua

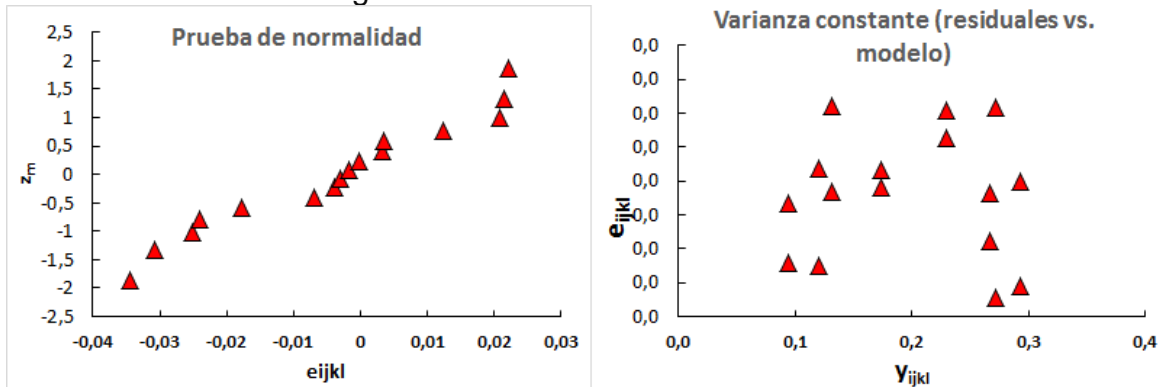


Figura K5. Supuesto de normalidad y varianza del tamaño de gota de las emulsiones gasóleo-agua

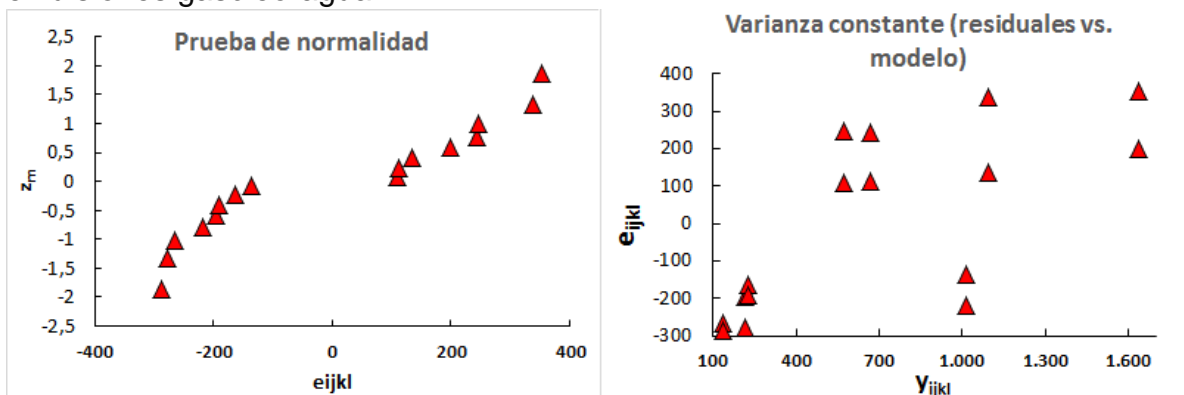


Figura K6. Supuesto de normalidad y varianza de la polidispersión de las emulsiones de gasóleo-agua.

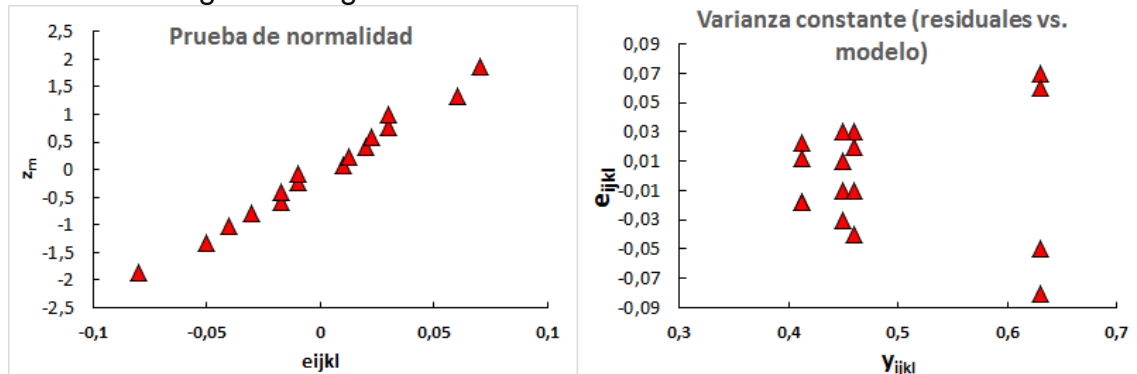


Figura K7. Supuesto de normalidad y varianza constante del índice de consistencia de las emulsiones gasóleo-agua

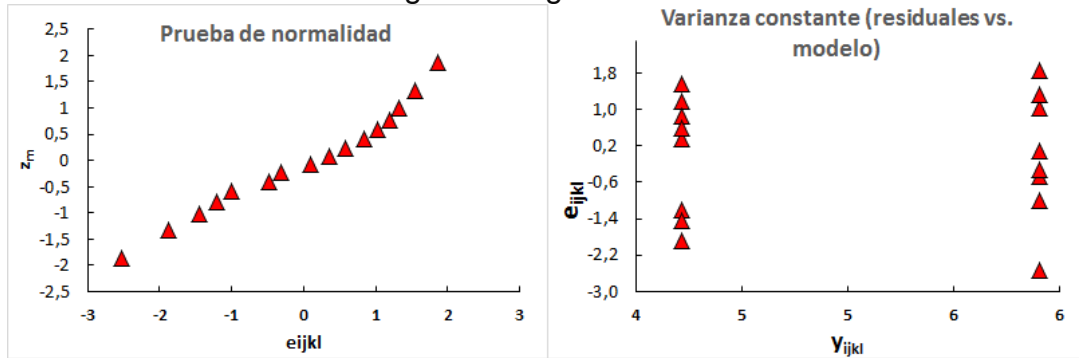
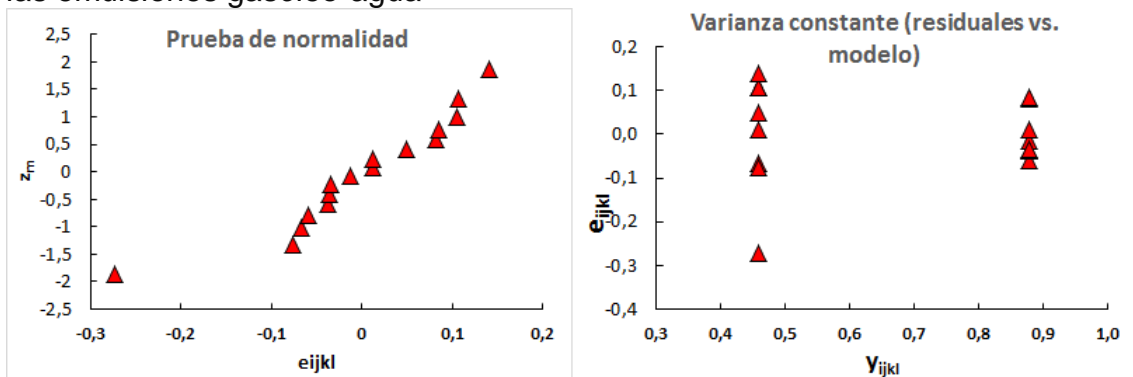
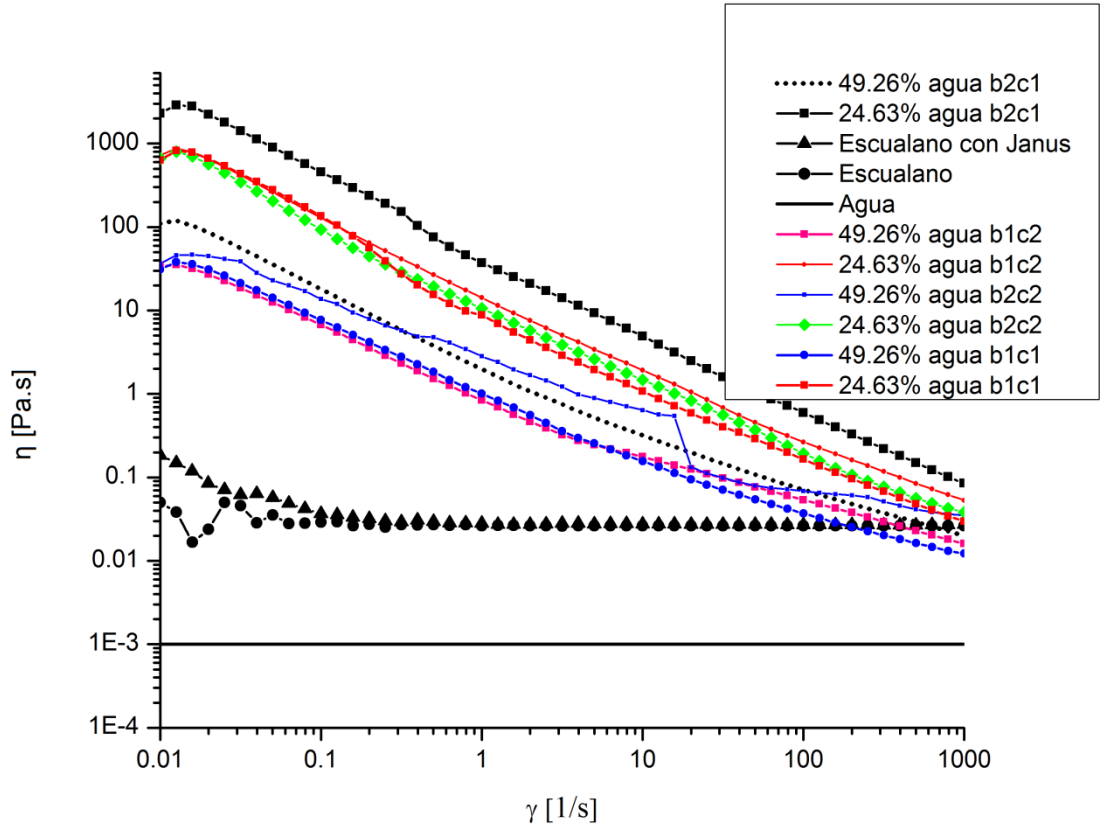


Figura K8. Supuesto de normalidad y varianza constante del índice de flujo para las emulsiones gasóleo-agua



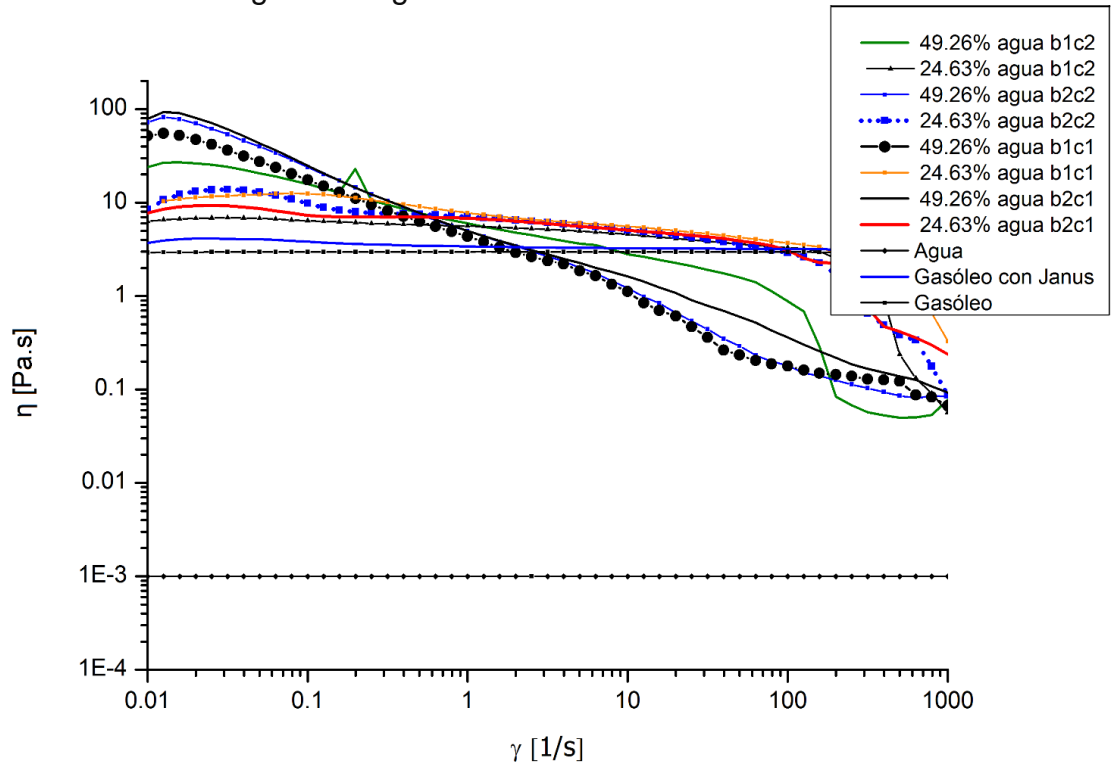
ANEXO L: PERFILES DE FLUJO

Figura L1. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación de las emulsiones escualano-agua.



b1: 4 GW/m³, b2: 13 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm. Temperatura de medición del perfil: 25 °C.

Figura L2. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación de las emulsiones gasóleo-agua.



b1: 4,8 GW/m³, b2: 16 GW/m³; c1: 52 nm, c2:88 nm. Temperatura de medición del perfil: 25 °C.